

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : *Chimie Paris-Sud*

Laboratoire des Hétéroéléments et Coordination  
Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f

**DISCIPLINE** *Chimie*

**THÈSE DE DOCTORAT**

soutenue le 17/02/2012

par

**Jean-Christophe Tourneux**

# Complexes carbéniques nucléophiles de l'uranium

**Composition du jury :**

<i>Présidente du jury :</i>	Emmanuelle SCHULZ	Professeur (Université de Paris-Sud 11)
<i>Rapporteurs :</i>	Véronique GUERCHAIS	Directeur de recherche CNRS (Université de Rennes 1)
	Corine SIMONNET	Maitre de conférences (Université de Versailles)
<i>Examineurs :</i>	Michel EPHRITIKHINE	Directeur de thèse et de recherche CNRS (CEA Saclay)
	Nicolas MEZAILLE	Directeur de recherche CNRS (Ecole Polytechnique, Palaiseau)
	Jean-Claude BERTHET	Ingénieur de recherche (CEA Saclay)



## *Remerciements*

*Ce travail de thèse a été réalisé lors d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments F (LCCEf) au CEA/Saclay dirigé par Michel Ephritikhine et le Laboratoire des Hétéroéléments et Coordination (DCPH) de l'Ecole Polytechnique dirigé par Pascal Le Floch qui nous a malheureusement quitté trop tôt.*

*Je tiens à remercier en premier lieu Eric Eliot, directeur du Service Interdisciplinaire sur les Systèmes Moléculaires et les Matériaux du CEA, qui a permis le financement de cette thèse.*

*Je remercie madame le professeur Emmanuelle Schulz de l'université de Paris Sud Orsay, madame Véronique Guerchais directeur de recherche au CNRS à l'université de Rennes I, et madame Corine Simonnet, maître de conférence à l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail de recherche.*

*Je remercie Michel Ephritikhine, mon directeur de thèse et directeur de recherche au CNRS, pour l'attention fournie à mon travail durant ces années de thèse.*

*Je remercie le docteur Jean-Claude Berthet, mon encadrant au CEA<sup>2</sup> pour les connaissances qu'il m'a apportées sur la chimie de l'uranium, son domaine de prédilection, ainsi que le docteur Nicolas Mézailles, mon second encadrant à l'Ecole Polytechnique, qui a amené un autre regard sur ce travail et notamment sur le comportement du ligand.*

*Ce travail de recherche ne serait rien sans les aides du docteur Pierre Thuéry qui a résolu les très nombreuses structures cristallines et du docteur Thibault Cantat pour avoir réalisé les calculs DFT sur certains complexes.*

*Je tiens également à remercier tout particulièrement les thésards (Olivier, Aude, Aurélie, Alessandra, Christophe, Florian, Hadrien, Romaric, Marie, Aurélie, Sophie, Aurélien, Matthieu et Elsa), les post-docs (Christophe et Olivier) et la stagiaire (Oumou) du LCCEf et du DCPH qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions et dans la bonne humeur !!*

*Bien évidemment, je n'oublie pas les permanents des deux laboratoires mais aussi ceux que j'ai côtoyés dans l'enceinte du CEA<sup>2</sup> de Saclay, plus particulièrement au bâtiment 125 (Martin, Hermann, Elodie, José, Julien, Stephan, Andrea, Gaëlle, Lucie) mais aussi Claudio, Francesca, Kevin et également les membres de l'association des thésards du CEA<sup>2</sup> Ile de France (anciennement MAIOT) avec qui j'ai partagé d'agréables moments.*

*Une spéciale dédicace aux nombreux amis que j'ai pu rencontrer sur Paris mais aussi aux anciens.*

*Je tiens également à remercier tout particulièrement ma famille pour son soutien constant tout au long de mes études et de mon doctorat.*

*Merci à tous,*

Publications relatives à ces travaux de thèse :

**"Easy access to uranium nucleophilic carbene complexes"**

Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M.  
*Dalton Trans.* **2010**, 39, 2494.

**"Uranium(IV) Nucleophilic Carbene Complexes"**

Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Cantat, T.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.;  
Ephritikhine, M. *Organometallics*, **2011**, 30, 2957.

**"Exploring the Uranyl Organometallic Chemistry: From Single to Double  
Uranium–Carbon Bonds"**

Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Cantat, T.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Ephritikhine, M.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6162.

# Abréviations

**THF** : tétrahydrofurane

**THF-*d*<sub>8</sub>** : tétrahydrofurane deutéré

**Et<sub>2</sub>O** : éther diéthylique

**Tol-*d*<sub>8</sub>** : toluène deutéré

**Benzène-*d*<sub>6</sub>** : benzène deutéré

**Py** : pyridine

**Py-*d*<sub>5</sub>** : pyridine deutéré

**NHC** : Carbène N-Hétérocyclique

**PHC** : Carbène P-Hétérocyclique

**SCH<sub>2</sub>S** : bis(diphénylthiophosphinyle)méthane

**SCS<sup>2-</sup>** : dianion bis(diphénylthiophosphinyle)méthaniide

**SCHS<sup>-</sup>** : monoanion bis(diphénylthiophosphinyle)méthanide

**NCH<sub>2</sub>N** : bis(diphénylimino)méthane

**(NCN<sup>R</sup>)<sup>2-</sup>** : dianion bis(diphénylimino)méthaniide

**(NCHN<sup>R</sup>)<sup>-</sup>** : monoanion bis(diphénylimino)méthanide

**MeCp** : groupement méthylcyclopentadiényle

**Cp\*** : groupement pentaméthylcyclopentadiényle

**Ad** : groupement adamantyle

**COD** : groupement cyclooctadiène

**COT** : groupement cyclooctatétraényle

**TMS** : groupement triméthylsilyle

**Mes** : groupement mésityle

**TMEDA** : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine

**Me** : groupement méthyle

**Et** : groupement éthyle

**Ph** : groupement phényle

**iPr** : groupement isopropyle

**nBu** : groupement n-butyle

**tBu** : groupement tertibutyle

**Cy** : groupement cyclohexyle

**OTf** : groupement triflate

**acac** : groupement acétylacétonate

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**s** : singulet; **d** : doublet; **t** : triplet; **m** : massif

**J** : constante de couplage

**ppm**: partie par million

**DFT** : Density Functional Theory

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital

**v<sub>as</sub>** : vibration d'élongation

**équiv.** : équivalent molaire

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	4
<b>Chapitre I : Contexte scientifique</b> .....	12
<b>Complexes de l'anion (NCN<sup>R</sup>)<sup>2-</sup></b> .....	18
<b>Complexes de l'anion SCS<sup>2-</sup></b> .....	24
<b>Chapitre II : Synthèse et caractérisation de précurseurs carbéniques de l'uranium(IV)</b> .....	38
<b>A. Synthèse et étude de la stabilité des mono- et dianions de H<sub>2</sub>C(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub> (SCH<sub>2</sub>S)</b> .....	39
• Synthèse du composé LiSCHS ( <b>1</b> ) .....	39
• Synthèse du dérivé potassique KSCHS ( <b>2</b> ) .....	42
○ Par réaction de SCH <sub>2</sub> S et un excès d'hydruure de potassium (KH) .....	42
○ Par réaction de SCH <sub>2</sub> S et un équivalent de benzyle potassium (KCH <sub>2</sub> Ph) .....	42
• Synthèse du composé Li <sub>2</sub> SCS ( <b>3</b> ) .....	45
• Synthèse des composés K <sub>2</sub> SCS ( <b>4</b> ) et K <sub>2</sub> [C(PhPS) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )] ( <b>5</b> ) .....	45
• Synthèse du composé Tl <sub>2</sub> SCS ( <b>6</b> ) .....	50
<b>B. Synthèse et caractérisation des complexes mono-, bis- et tris-carbéniques de l'uranium(IV)</b> .....	53
• Synthèse du complexe tris-carbénique de l'uranium(IV) [Li(Et <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [U(SCS) <sub>3</sub> ] ( <b>7</b> ) .....	53
• Synthèse du premier complexe bis-carbénique de l'uranium [U(SCS) <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>8</b> ) .....	54
○ Redistribution de ligands entre [Li(Et <sub>2</sub> O)] <sub>2</sub> [U(SCS) <sub>3</sub> ] ( <b>7</b> ) et UCl <sub>4</sub> .....	55
○ Addition de LiCH <sub>2</sub> TMS au mélange de UCl <sub>4</sub> et SCH <sub>2</sub> S .....	56
○ Transmétallation entre Li <sub>2</sub> SCS ( <b>3</b> ) et UCl <sub>4</sub> dans un mélange THF-toluène .....	56
○ Protonolyse de la liaison uranium-amidure (U–NR <sub>2</sub> ) .....	57
• Synthèse et caractérisation des complexes mono-carbéniques neutre [U(SCS)Cl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ) et anioniques [Li(THF) <sub>2</sub> ][U(SCS)Cl <sub>3</sub> (THF)] ( <b>12</b> ) et [Li(THF)(Et <sub>2</sub> O)U(SCS)(μ-Cl) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>13</b> ) .....	61
• Echange de ligands entre les complexes [Li(THF) <sub>2</sub> ][U(SCS)Cl <sub>3</sub> (THF)] ( <b>12</b> ) et ZrCl <sub>4</sub> .....	66
Synthèse des complexes mono-carbéniques [U(SCS)(NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> ), [U(SCS)(SCHS)(NEt <sub>2</sub> )] ( <b>15</b> ) et [U(SCS)(NEt <sub>2</sub> )(THF) <sub>3</sub> ][BPh <sub>4</sub> ] ( <b>16</b> ). Structures cristallines des complexes <b>15</b> et [Li(THF) <sub>2</sub> U(SCS)(NEt <sub>2</sub> )(μ-O)] <sub>2</sub> ( <b>17</b> ) .....	66



<b>Chapitre III : Complexes carbéniques de l'uranium(IV)</b>	74
<b>A. Synthèse et caractérisation de nouveaux composés carbéniques à partir des complexes mono-carbéniques de l'uranium(IV)</b>	75
<b>Composés cyclopentadiényliques</b>	76
• Synthèse du complexe $[Ti\{U(Cp)(SCS)\}_2(\mu-Cl)_3]$ ( <b>18</b> )	76
• Synthèse du complexe $[U(Cp)_2(SCS)]$ ( <b>19</b> )	79
• Synthèse du complexe $[U(Cp^*)_2(SCS)]$ ( <b>20</b> )	82
○ Réactivité du complexe <b>20</b> vis-à-vis de la benzophénone	84
<b>Composés cyclooctatétraényliques</b>	85
• Synthèse du complexe $[U(COT)(SCS)(THF)]$ ( <b>21</b> )	85
• Synthèse du complexe $[Li(THF)_2][U(COT)(SCS)Cl]$ ( <b>22</b> )	88
• Tentatives de synthèse de complexes alkyle carbènes	90
<b>Remarques sur les structures cristallines des complexes carbéniques de l'uranium</b>	91
<b>B. Etude théorique et comparative de complexes carbéniques de l'uranium(IV) et du zirconium(IV)</b>	92
<b>C. Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) et (V)</b>	100
• Tentatives d'oxydation et de réduction de complexes carbéniques de l'uranium(IV)	100
○ Tentatives d'oxydation des complexes $[Li(THF)_2][U(SCS)Cl_3(THF)]$ ( <b>12</b> ) et $[U(SCS)_2(THF)_2]$ ( <b>8</b> )	100
○ Tentatives d'oxydation et de réduction du complexe $[Li(Et_2O)_2][U(SCS)_3]$ ( <b>7</b> )	101
○ Tentatives d'oxydation du complexe $[U(Cp^*)_2(SCS)]$ ( <b>20</b> )	102
• Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium à partir de précurseurs aux degrés d'oxydation +3 et +5	104
○ Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) à partir de $[UI_3(THF)_4]$ et $[U(Cp^*)_2I_2]$	104
○ Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(V) à partir de $[U(COT)(NEt_2)_3]$ et $[U(COT)(NEt_2)_2][BPh_4]$	105
<b>Chapitre IV : Complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle</b>	110
<b>A. Synthèse et caractérisation des complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle</b>	113
• Synthèse des complexes $[UO_2(SCHS)(OTf)(L)]$ ( $L = Et_2O$ ( <b>23</b> ), THF ( <b>24</b> ))	113
• Synthèse du complexe $[UO_2(SCHS)I(THF)]$ ( <b>25</b> )	117

• Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)(\text{THF})]$ (26)	117
• Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$ (27)	118
• Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$ (28)	120
• Réactivité des complexes $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$ (28) et $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$ (24)	123
<b>B. Etude théorique des complexes mono-, bis-alkyles et carbénique de l'uranyle</b>	128
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	134
<b>Partie expérimentale</b>	138
<b>A. Généralités</b>	139
• Matériel et analyses	139
• Solvants	141
• Réactifs chimiques	141
• Produits de départ	142
<b>B. Synthèse des ligands</b>	143
<b>C. Synthèses des complexes carbéniques de l'uranium(IV)</b>	147
Réactivité du complexe mono-carbénique $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$ (12)	160
<b>D. Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) et de l'uranium(V)</b>	161
<b>E. Chimie organométallique de l'uranium(VI) : Complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle <math>\text{UO}_2^{2+}</math></b>	166
<b>Annexe : données cristallographiques</b>	174

# **Introduction générale**

## Introduction générale

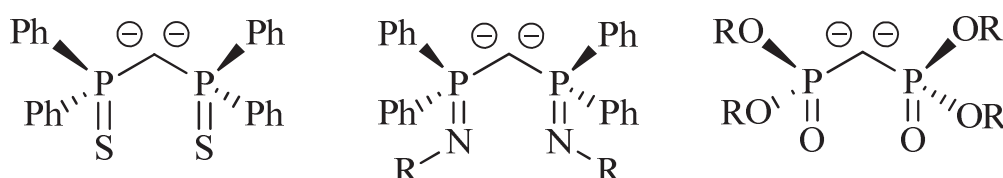
La chimie des composés métalliques comportant des liaisons multiples (double ou triple) entre les atomes de métal et d'oxygène, d'azote ou de carbone a fait l'objet d'une attention considérable durant ces dernières années et des exemples de telles espèces existent pour presque tous les éléments des séries d ou f.<sup>1</sup> L'étude des structures et des réactions de ces composés, couplée de plus en plus souvent à des calculs théoriques, fournit des informations cruciales sur la nature de ces liaisons multiples métal-ligand via les orbitales mises en jeu, et permet d'appréhender le mécanisme des réactions qu'elles favorisent. Cet intérêt fondamental est de surcroît exacerbé, en particulier pour les complexes alkylidènes et imidures, par la forte implication de ces espèces dans une large gamme de procédés qui ont été industrialisés et qui engendrent des retombées économiques importantes. On peut citer, entre autres, les procédés Fischer-Tropsch de conversion de gaz de gazéification du charbon en hydrocarbures ou en alcools, les procédés de métathèse des oléfines et de polymérisation de diènes acycliques, les nombreuses applications en synthèse organique à travers les transformations de groupes fonctionnels organiques et l'élaboration de molécules à hautes valeurs ajoutées...<sup>2</sup>

Au contraire de celle des métaux des séries d qui connaît une expansion croissante, la chimie des composés des éléments f présentant des liaisons multiples métal-ligand terminales de type  $[M_f]=E$  ( $E = O$ ,<sup>3</sup>  $NR$ ,<sup>4</sup>  $S$ ,<sup>5</sup>  $PR$ <sup>6</sup> et  $CR_2$ <sup>7</sup>) est beaucoup plus restreinte et reste à développer, aussi bien sur le plan de la synthèse que celui de la réactivité. Ces dernières années, néanmoins, des progrès notables ont été enregistrés avec la préparation et l'étude des réactions de complexes carbéniques et imidures des lanthanides et de l'uranium, à côté d'une poignée de composés oxo et phosphinidéniques. Ces développements spectaculaires ont été rendus possibles par la découverte de méthodes de préparation originales et l'accès à de nouveaux ligands permettant de former et stabiliser des composés à liaisons terminales  $[M_f]=E$  ( $E = NR$ ,  $CR_2$ ).<sup>8</sup>

Pour les complexes imidures terminaux, dont l'origine remonte aux travaux pionniers du groupe de R. Andersen qui, dès 1985, a préparé le premier complexe organométallique de l'uranium(V)  $[U(MeCp)_3(=NR)]$  en oxydant le précurseur trivalent  $[U(MeCp)_3(THF)]$  par l'azoture organique  $RN_3$ ,<sup>9</sup> l'essentiel des découvertes provient des travaux des groupes de J. Boncella et J. Kiplinger à Los Alamos sur les ions  $U^{4+}$ ,  $U^{5+}$  et  $U^{6+}$  (Schéma 1).<sup>10</sup>



un groupe  $R_2C^{2-}$  dianionique stabilisé par un ou deux substituants phosphorés pentavalents.<sup>13</sup> C'est en 1981 que le groupe de J. Gilje isole et caractérise le premier complexe carbénique d'un élément f,  $[U(Cp)_3(=CHPMe_2Ph)]$ , lors de la réaction de l'anion  $LiCH_2P(CH_2)Me(Ph)$  avec  $[U(Cp)_3Cl]$ .<sup>8,14</sup> Ainsi, la longueur d'une liaison double  $U^{IV}=C$ ,<sup>14,15</sup> fut-elle déterminée peu de temps avant celle de la liaison double  $U=NR$ .<sup>16</sup> Les premières analyses théoriques<sup>17</sup> et les études de réactivité montrèrent que le centre carbénique est extrêmement nucléophile. Après une période de stagnation, l'engouement récent pour la chimie des carbènes provient de l'utilisation d'une famille de ligands polydents particuliers, à savoir les molécules neutres  $\{R_2P(=X)CH_2P(=X)R_2\}$  ( $X = S, NR', O$ ;  $R = Ph, OiPr$ )<sup>18</sup> qui comportent des groupements phosphorés en position  $\alpha$  du groupe  $CH_2$ , rendant les atomes d'hydrogène relativement acides, puis et surtout leurs dérivés dianioniques géminés  $\{R_2P(=X)CP(=X)R_2\}^{2-}$  (Schéma 3),<sup>18</sup> qui sont stables en solution et parfois isolables en l'état solide.



**Schéma 3**

Ainsi, par l'emploi de ce type de ligands, R. Cavell *et al.* caractérisent en 2000 le premier complexe carbénique d'un lanthanide, par double déprotonation de la molécule  $[Ph_2P(=NR)CH_2P(=NR)Ph_2]$  ( $R = SiMe_3$ ) lors de sa réaction avec le tris-amidure de samarium  $[Sm(NC_2)_3]$ .<sup>19</sup> La réactivité de ce complexe carbénique n'a toutefois pas été étudiée et aucun calcul théorique ne permet de déterminer la nature de la liaison samarium-carbone. Une autre voie de synthèse vers ce type de complexes carbéniques consiste à faire réagir les sels des dianions géminés avec des précurseurs halogénures. La synthèse du dianion soufré  $\{Ph_2P(=S)CP(=S)Ph_2\}^{2-}$ , ci-après noté  $SCS^{2-}$ , par l'équipe de P. Le Floch à l'Ecole polytechnique en 2004 a permis d'isoler des complexes du samarium(III) et thulium(III) dont la réactivité est en cours d'étude.<sup>20</sup>

Dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie de Coordination des Eléments f du CEA de Saclay et le Laboratoire « Hétéro-éléments et Coordination » de l'Ecole polytechnique, les recherches sur les composés carbéniques comportant le ligand  $SCS$  ont été étendues aux actinides et en particulier à l'uranium. Disponible en quantité, faiblement radioactif et manipulable dans des conditions normales, l'uranium est de loin l'actinide léger

naturel le plus utilisé, notamment pour la variété de ses états d'oxydation (+3 à +6) qui le rend plus attractif que le thorium, limité essentiellement au degré d'oxydation +4. Le paramagnétisme de ses ions, en particulier  $U^{4+}$ , constitue également un atout essentiel pour l'observation par RMN, en induisant des déplacements chimiques très grands (plusieurs dizaines voire plusieurs centaines de ppm). Comme pour les lanthanides, la relaxation rapide du spin électronique conduit à des signaux de résonance fins (quelques hertz) permettant notamment la détection et la caractérisation des intermédiaires réactionnels. Enfin, la taille importante de l'uranium qui peut être coordonné par de nombreux ligands, et la disponibilité des orbitales 5f qui présentent l'énergie et l'extension spatiale parfois appropriées pour un recouvrement significatif avec les orbitales des ligands, offrent des avantages en chimie de coordination et en catalyse.

Les premiers complexes carbéniques de l'uranium furent obtenus par T. Arliguie *et al*, en 2008, par réaction de  $[U(BH_4)_4]$  avec le dianion  $SCS^{2-}$ , conduisant aux composés  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$  et  $[Li(Et_2O)]_2[U(SCS)_3]$ , qui ont été isolés et caractérisés par leur structure cristalline.<sup>21</sup>

L'objectif de cette thèse était de poursuivre ces premiers travaux sur l'uranium(IV) et de développer plus en détail la chimie des complexes carbéniques de cet actinide en élargissant cette gamme de composés aux autres degrés d'oxydation (III, V et VI) de ce métal, et en étudiant la réactivité de la liaison  $[U]=CR_2$ . Comme il a été montré que la liaison  $U=NR$  était clairement distincte de la liaison  $U=O$  dans la série des composés analogues de l'uranium(VI),  $[U(=E)_2X_2]$  ( $E = O, NR$  ;  $X =$  halogénure), il semblait intéressant d'isoler des complexes de type  $[U]=CR_2$  afin de les comparer à des analogues oxo, imidures voire phosphinidéniques, ainsi qu'à des espèces semblables des lanthanides. Une description plus détaillée du contexte scientifique de nos travaux sera présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Pour réaliser ce travail, il nous a fallu d'abord améliorer la synthèse et étudier la stabilité, encore mal connue, des composés dianioniques ( $Li_2SCS$ ,  $K_2SCS$ ) et monoanioniques ( $LiSCHS$ ,  $KSCHS$ ) dans différents solvants organiques classiquement utilisés au laboratoire pour l'étude des complexes de l'uranium. Nous verrons les problèmes synthétiques posés par l'instabilité du dianion  $SCS^{2-}$  dans certains solvants organiques. Nous présenterons également la découverte d'un nouveau composé dianionique, issu du réarrangement du précurseur  $K_2SCS$ , qui semble intéressant pour de futures études. Ces résultats feront l'objet du chapitre II–A de ce manuscrit.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse de nouveaux composés carbéniques de l'uranium(IV) à partir du chlorure  $\text{UCl}_4$ , le précurseur le plus couramment employé dans la chimie de l'uranium et d'accès beaucoup plus simple que le borohydrure  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$  utilisé précédemment par T. Arliguie. Nous décrirons dans le chapitre II–B les réactions de  $\text{UCl}_4$  et du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  et la préparation et la caractérisation de composés mono-, bis- et tris-carbéniques de l'uranium(IV). Nous présenterons aussi la synthèse d'autres complexes carbéniques de l'uranium(IV) à partir de précurseurs amidures.

Les complexes carbéniques de l'uranium comportant les ligands cyclopentadiényle et cyclooctatétraényle feront l'objet du troisième chapitre de cette thèse. Deux voies de synthèse ont été envisagées : la substitution des ligands chlorure ou la protonolyse des ligands amidure des complexes carbéniques présentés dans le chapitre précédent. Les essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium aux degrés d'oxydation +3 et +5 seront présentés.

Le chapitre IV est consacré au développement de la chimie organométallique de l'ion uranyle ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), domaine à ce jour pratiquement vierge et dont les principales ouvertures ont été réalisées au laboratoire.<sup>22</sup> Nous verrons que par l'emploi des anions peu réducteurs  $\text{SCHS}^-$  et  $\text{SCS}^{2-}$ , il est possible de préparer les complexes alkyles et carbénique correspondants à partir des précurseurs  $[\text{UO}_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{I}$ ). Les premiers résultats concernant la réactivité de ces composés viendront clore ce chapitre.



- 
- <sup>1</sup> (a) Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740.  
(b) Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748.  
(c) Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.  
(d) Nugent W. A. and Mayer, J. M. *Metal Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, **1988**.
- <sup>2</sup> (a) Doyle, M. P. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919.  
(b) Imamoglu, Y.; Zumreoglu-Karen B. and A. J. Amass, *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysis*, Nato Series C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, vol. 326.  
(c) Ivin, J. J. *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**.
- <sup>3</sup> Zi, G.; Jia, L.; Werkema, E. L.; Walter, M. D.; Gottfriedsen, J. P.; Andersen, R. A. *Organometallics*, **2005**, 4251.
- <sup>4</sup> (a) Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Hay, P. J. *Science*, **2005**, *310*, 1941.  
(b) Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. *Dalton Trans.* **2004**, 2387.  
(c) Lu, E.; Li, Y.; Chen, Y. *Chem. Commun.* **2010**, 4469.
- <sup>5</sup> Ren, W.; Zi, G.; Fang, D. C.; Walter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13183.
- <sup>6</sup> (a) Arney, D. S. J.; Schnabel, R. S.; Scott, B. C.; Burns, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6780.  
(b) Masuda, J. D.; Jantunen, K. C.; Oezrov, O. V.; Noonan, K. J. T.; Gates, D. P.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408.
- <sup>7</sup> Marek, I.; Normant, J. F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241.
- <sup>8</sup> (a) Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Gilje, J. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2469.  
(b) Cramer, R. E.; Panchanatheswaran, K.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1853.
- <sup>9</sup> Brennan, J. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 514.
- <sup>10</sup> (a) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272.  
(b) Graves, C. R.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2009**, 3831.  
(c) Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Hay, P. J. *Science*, **2005**, *310*, 1941.  
(d) Spencer, L. P.; Schelter, E. J.; Yang, P.; Gdula, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3795.  
(e) Boncella, J. M. *Nature*, **2008**, *451*, 250.  
(f) Jilek, R. E.; Spencer, L. P.; Kuiper, D. L.; Scott, B. L.; Williams, U. J.; Kikkawa, J. M.; Schelter, E. J.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4235.
- <sup>11</sup> (a) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5455.  
(b) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5586.
- <sup>12</sup> (a) Nakai, H.; Hu, X.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855.  
(b) Mehdoui, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 2860.  
(c) Evans, W. J.; Kozimor, S. A.; Ziller, J. W. *Polyhedron*, **2004**, *23*, 2689.  
(d) Gardner, B. M.; McMaster, J.; Liddle S. T. *Dalton Trans.* **2009**, 6924.  
(e) Oldham, W. J.; Oldham, S. M.; Scott, B. L.; Abney, K. D.; Smith, W. H.; Costa, D. A. *Chem. Commun.* **2001**, 1348.  
(f) Mungur, S. A.; Liddle, S. T.; Wilson, C.; Sarsfield, M. J.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2738.  
(g) Nakai, H.; Hu, X.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Meyer, K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 855.
- <sup>13</sup> Müller, J. F. K.; Neuburger, M.; Spingler, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 92.

- 
- <sup>14</sup> Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Paw, J. C.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589.
- <sup>15</sup> Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Gilje, J. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2469.
- <sup>16</sup> Cramer, R. E.; Engelhardt, U.; Higa, K. T.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1987**, *6*, 41.
- <sup>17</sup> Tatsumi, K.; Nakamura, A. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 141.
- <sup>18</sup> (a) Ong, C. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939.  
(b) Aparna, K.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483.  
(c) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4965.
- <sup>19</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.
- <sup>20</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5178.
- <sup>21</sup> Cantat, T.; Arliguie T.; Noël, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963.
- <sup>22</sup> (a) Maynadié, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 486.  
(b) Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2009**, 3478.

# **Chapitre I**

## **Contexte scientifique**

## Chapitre I : Contexte scientifique

Les complexes carbéniques des métaux de transition des séries d occupent une position éminente en chimie organométallique du fait de leurs aspects fondamentaux et leur utilisation extrêmement large dans les domaines de la synthèse organique et de la catalyse. Ces complexes  $[M]=CR_2$  sont classés en deux catégories : les carbènes de type Fischer et ceux de type Schrock, selon le caractère électrophile ou nucléophile du fragment  $R_2C$ . Dans ces composés, le centre métallique et le fragment carbène apportent chacun deux électrons à la liaison double métal-carbone. En règle générale, les carbènes de Fischer, qui sont les plus stables et les plus accessibles sur le plan synthétique, comportent un métal dans un bas degré d'oxydation et un ou des substituants  $\pi$ -donneurs (OR,  $NR_2$ ...) sur l'atome de carbone, tandis que dans les complexes de type Schrock, le centre métallique est fortement oxydé et les substituants R sont des groupes alkyle (alkylidène). Cette distinction n'est toutefois pas aussi nette et il est parfois difficile de trancher sur la nature du carbène métallique tel que le complexe du rhénium  $[Re(Cp)(CO)_2(=CHR)]$  qui réagit comme un électrophile (Fischer) et comme un nucléophile (Schrock).<sup>1</sup>

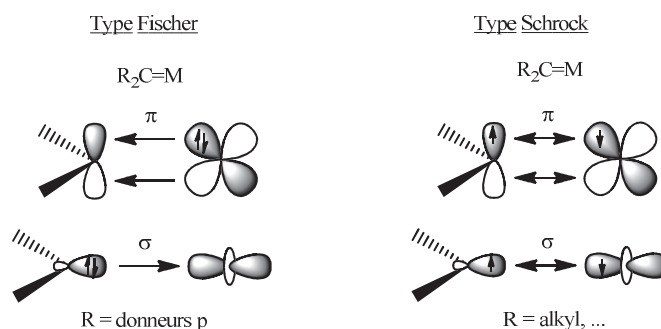
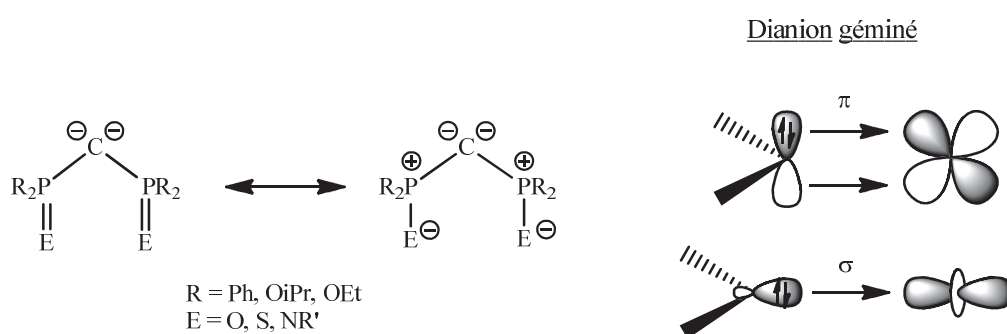


Schéma 1

Néanmoins, il a été montré que dans les carbènes de Fischer, le fragment  $R_2C$  porte une seule paire électronique libre, comme les carbènes N-hétérocycliques (NHC) et P-hétérocycliques (PHC) qui possèdent une orbitale  $\sigma$  pleine et une orbitale  $\pi$  vacante sur l'atome de carbone. La liaison  $[M]=CR_2$  résulte dans ce cas d'une forte donation  $\sigma$  vers le métal et une rétro-donation  $\pi$  vers les orbitales vacantes du carbone. Pour les complexes de type Schrock, le ligand  $R_2C$  est de type  $X_2$  et présente un caractère nucléophile ; l'atome de carbone, dans un état triplet, possède un électron dans chaque orbitale ( $\sigma$  et  $\pi$ ) et la mise en commun de ces électrons avec ceux du métal conduit également à une liaison double (Schéma 1).

Ces dernières années, une nouvelle classe de complexes carbéniques est apparue avec la découverte et l'utilisation de ligands dianioniques géminés de formule générale  $\{C(R_2P=E)_2\}^{2-}$  ( $R = Ph, OiPr, OEt$  ;  $E = O, S, NR'$ ) dans lesquels le diylure  $C^{2-}$  est stabilisé en position  $\alpha$  par des groupements phosphorés pentavalents (oxyde, sulfure ou imidure de phosphine) (Schéma 2). Ces dianions sont particulièrement intéressants car l'atome de carbone central peut se coordonner au centre métallique par ses deux paires électroniques libres. Si le métal est suffisamment pauvre en électrons, la mise en commun des quatre électrons apportés par le centre carboné peut conduire formellement à la formation d'une liaison double  $[M]=CR_2$ .



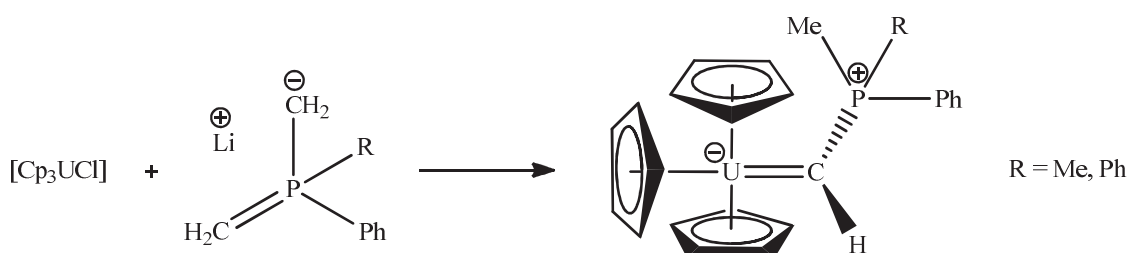
**Schéma 2**

Contrairement aux carbènes de Fischer et de Schrock, les quatre électrons de la liaison double sont apportés par le seul ligand (forte donation  $\sigma$  et  $\pi$  du ligand vers les orbitales vacantes du métal) et ces dianions offrent ainsi la possibilité d'étendre la chimie des carbènes à des centres métalliques pauvres en électrons, ou fortement oxydés, en particulier les éléments f.

Dans ce chapitre, nous ne ferons pas un bilan de la chimie des complexes ayant des ligands alkylidènes et carbènes car le sujet est vaste et de nombreuses revues couvrent le sujet.<sup>2</sup> Nous présenterons les premiers complexes carbéniques des éléments f (hors ligand NHC) avec l'uranium ainsi que leur réactivité. Nous nous focaliserons ensuite sur la préparation et l'utilisation des dianions méthane diylure géminés  $\{C(Ph_2P=E)_2\}^{2-}$  ( $E = O, S, NR$ ), et leur récent apport en chimie organométallique des métaux d et f.

Les travaux de L. Andrews sur l'ablation par laser d'un alliage U/C riche en carbone ou d'uranium en présence des réactifs  $\text{CH}_2\text{XY}$  ( $\text{XY} = \text{F}_2, \text{FCl}, \text{Cl}_2$ ) ont mis en évidence, par piégeage à basse température, la formation respective des espèces carbyne UC et  $\text{UC}_2$  et méthylidène  $\text{CH}_2=\text{UXY}$ , qui sont les produits majoritaires issus de ces expériences.<sup>3</sup>

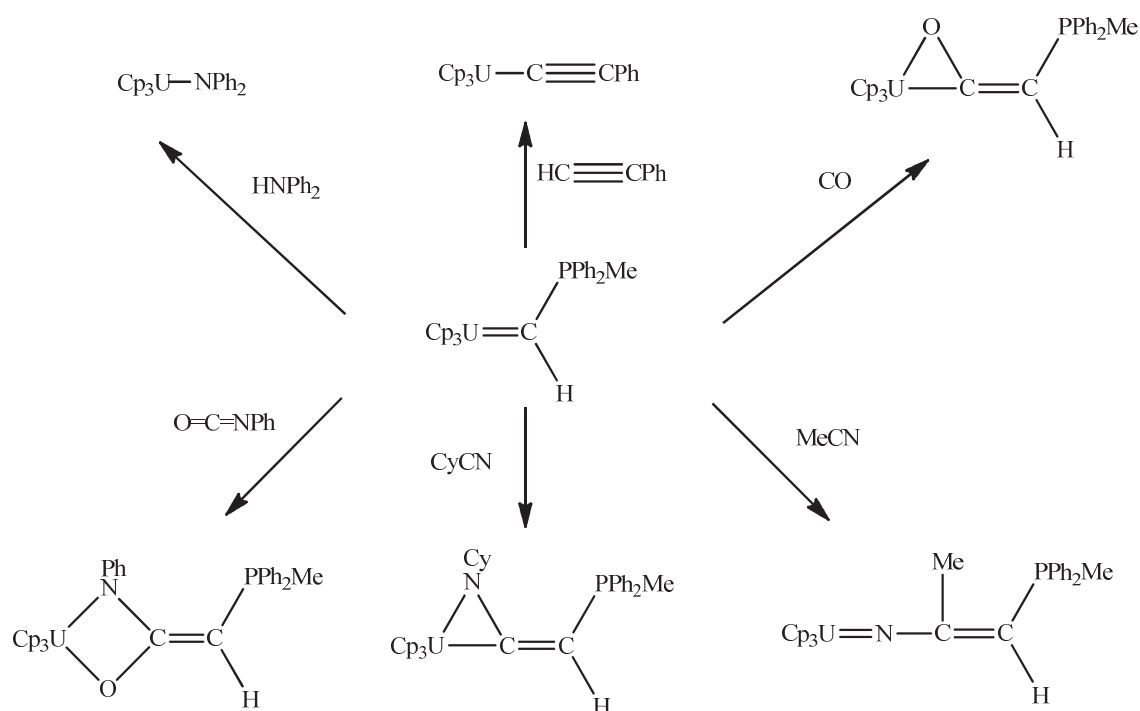
Le premier complexe carbénique d'un élément f,  $[\text{U}(\text{Cp})_3(=\text{CHPMe}_2\text{Ph})]$ , a été isolé en 1981 par J. W. Gilje *et al.* lors de la réaction de l'ylure de phosphore  $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})$  avec le complexe tris-cyclopentadiénylique de l'uranium(IV)  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}]$  (Schéma 3).<sup>4</sup> La structure de ce complexe et celle du composé analogue  $[\text{U}(\text{Cp})_3(=\text{CHPMe}_3)]$  ont été déterminées respectivement par diffraction des rayons X et des neutrons. Les distances  $\text{U}=\text{C}$  de 2,29(3) Å pour le premier et 2,274(8) Å pour le second sont plus courtes que les distances  $\text{U}-\text{C}$  de composés alkyles de l'uranium(IV), qui varient de 2,4 à 2,5 Å. Ces faibles longueurs de liaisons associées à un angle  $\text{U}-\text{C}-\text{P}$  relativement grand ( $143^\circ$ ) suggèrent la présence d'une liaison à caractère multiple.<sup>5</sup>



**Schéma 3**

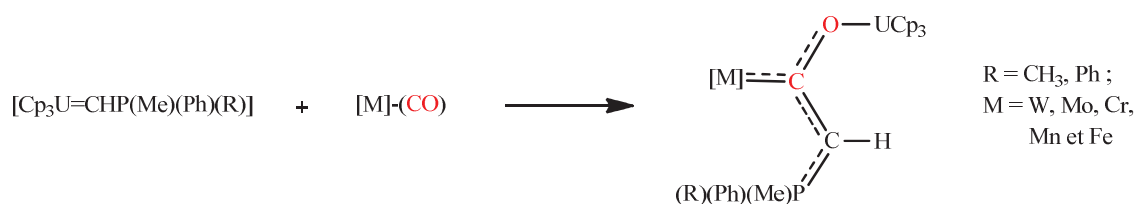
Il est à noter qu'en série bis(cyclopentadiénylique), avec les précurseurs  $[\text{An}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$  ( $\text{An} = \text{Th}, \text{U}$ ), aucun réarrangement de l'ylure de phosphore  $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{PRR}'$  ( $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$  et  $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$ ) n'est observé et seules les espèces alkyles correspondantes  $[\text{An}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}\{\kappa^2-(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{PRR}'\}]$  sont obtenues.<sup>4</sup> Celles-ci présentent une distance  $\text{U}-\text{C}$  moyenne de 2,60(1) Å.<sup>6</sup> En revanche, l'addition de deux équivalents de  $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$  au complexe  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}]$  mène au dimère  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\mu-\text{CH})(\text{CH}_2)\text{PPh}_2]_2$  dans lequel la distance  $\text{U}-\text{C}$  du fragment carbénique pontant est 2,43(1) Å, une valeur proche des longueurs de liaisons  $\text{U}-\text{C}$  dans les complexes  $[\text{U}(\text{Cp})_3(\text{R})]$  (2,42(2) Å,  $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ; 2,48(3) Å,  $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{CMe}$  et 2,541(15) Å,  $\text{R} = \text{CH}_2(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)$ ).<sup>5</sup> Lorsque le rapport  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}] : \text{Li}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{P}(\text{Ph})(\text{R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ) est égal à 1 : 3, on observe la substitution de deux ligands  $\text{Cp}^-$  et la formation du complexe monocyclopentadiénylique  $[\text{U}(\text{Cp})\{(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{P}(\text{Ph})(\text{R})\}_3]$ .<sup>4</sup>

Contrairement aux complexes carbéniques de type Schrock ou Fischer,  $[\text{U}(\text{Cp})_3(=\text{CHPPh}_2\text{Me})]$  est inerte en présence d'alcènes et d'alcynes, mais il réagit aisément avec les molécules polaires insaturées telles que le monoxyde de carbone (CO),<sup>7</sup> l'acétonitrile MeCN,<sup>8</sup> le phényl isonitrile PhNC et le phényl isocyanate PhN=C=O<sup>9</sup> pour donner les produits d'insertion dans la liaison U=C (Schéma 4). Dans le cas de l'acétonitrile, le composé obtenu  $[\text{U}(\text{Cp})_3\{\text{NC}(\text{Me})\text{CHPPh}_2\text{Me}\}]$  qui peut être représenté, comme le produit d'insertion de CO, par plusieurs formes mésomères, montre une distance U–N très courte 2,06(1) Å suggérant une liaison double. Enfin, alors que  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Me}]$  est inerte en présence de HNPh<sub>2</sub>,  $[\text{U}(\text{Cp})_3(=\text{CHPPh}_2\text{Me})]$  réagit facilement avec cet acide faible pour donner l'amidure correspondant  $[\text{U}(\text{Cp})_3(\text{NPh}_2)]$ , montrant ainsi le caractère fortement anionique et donc la forte basicité de ce ligand carbénique.<sup>10</sup>



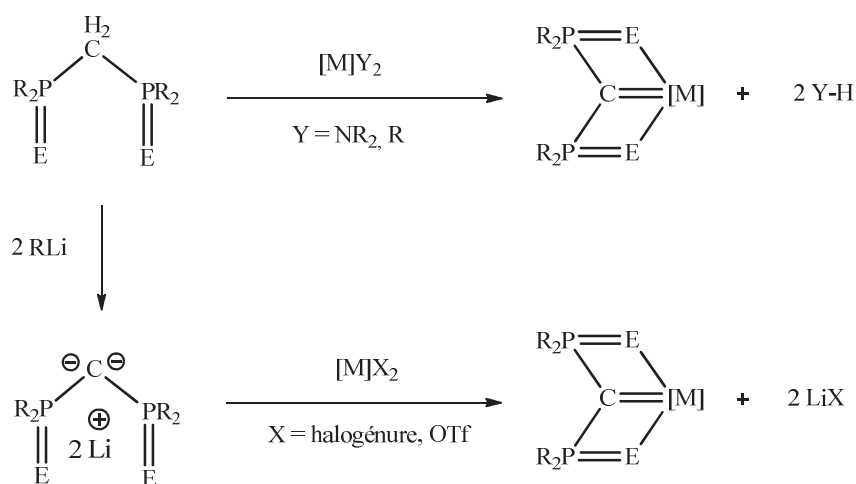
**Schéma 4**

La réactivité des complexes  $[\text{U}(\text{Cp})_3(=\text{CHP}(\text{Ph})(\text{R})(\text{Me}))]$  vis-à-vis de complexes carbonyles de métaux d, tels que  $[\text{M}(\text{CO})_6]$ , ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$  et  $\text{Cr}$ ),<sup>11</sup>  $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ,<sup>12</sup>  $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ <sup>13</sup> et  $[\text{Co}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ ,<sup>14</sup> a également été étudiée. Là encore, l'insertion des ligands CO est observée, conduisant à des complexes hétéro-bimétalliques (Schéma 5).



**Schéma 5**

Les autres complexes carbéniques des métaux f (à l'exception des composés NHC) ont été synthétisés par protonolyse de précurseurs alkyles ou amidures par les molécules CH<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>P=E)<sub>2</sub> possédant des hydrogènes acides sur l'atome de carbone central, ou par substitution de composés halogénures ou triflates par les dianions géminés {C(R<sub>2</sub>P=E)<sub>2</sub>}<sup>2-</sup> (X = O, S, NR) selon le schéma de synthèse général reporté ci-dessous (Schéma 6). La voie de synthèse par protonolyse a l'avantage de ne pas produire de sel dans le milieu et de ne libérer que des espèces volatiles facilement éliminables.



**Schéma 6**

Bien que certains de ces dianions (les dérivés iminophosphorés de Cavell) soient connus depuis 1999, l'étude de leur chimie de coordination est restée limitée jusqu'à l'éveil, durant ces trois dernières années, d'une forte compétition internationale du fait de l'utilisation concomitante de ces anions par différents groupes (N. Mézailles, R. G. Cavell, S. Liddle, M. Sarsfield...) avec un engouement particulier pour les éléments f. Je présenterai l'état de l'art dans ce domaine au début de mon travail, ainsi que les apports importants intervenus au cours de ces trois années de thèse.



## Complexes de l'anion $(\text{NCN}^{\text{R}})^{2-}$

En 1999, Les équipes de D. W. Stephan et R. G. Cavell décrivent, de façon indépendante, la synthèse et la caractérisation du dianion géminé  $\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NTMS})_2\}^{2-}$  (noté ensuite  $(\text{NCN}^{\text{TMS}})^{2-}$ ) par déprotonation de la molécule  $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NTMS})_2$  (notée ensuite  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$ ) par des alkyles lithiens ( $\text{MeLi}$  ou  $\text{PhLi}$ )<sup>15</sup> dans le toluène ou le benzène. Les rendements sont de l'ordre de 60%, et la structure à l'état solide de ce composé stable montre un dimère non solvato où les ions  $\text{Li}^+$  sont coordonnés par les atomes d'azote.

Les premières études consacrées à l'utilisation de ce ligand en chimie de coordination ont suivi immédiatement sa synthèse et ont été réalisées principalement par le groupe de Cavell qui a à la fois popularisé ce dianion et incité d'autres groupes à préparer les dérivés dianioniques oxygénés et soufrés.<sup>16</sup> Ce ligand comportant des groupes iminophosphoranes, soluble et très stable dans les solvants organiques classiques ( $\text{Et}_2\text{O}$ , THF...), a montré tout son potentiel en stabilisant de nombreux complexes carbéniques de divers métaux des séries d (Ti, Zr, Hf, Cr, Ru, Pt) et 4f avec le samarium(III). Les composés  $[\text{MCl}_2(\text{NCN}^{\text{TMS}})]$  des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ , préparés à partir des précurseurs  $[\text{MCl}_4]$  et du dianion, furent les premiers complexes carbéniques de ce type (Schéma 7).<sup>17</sup>

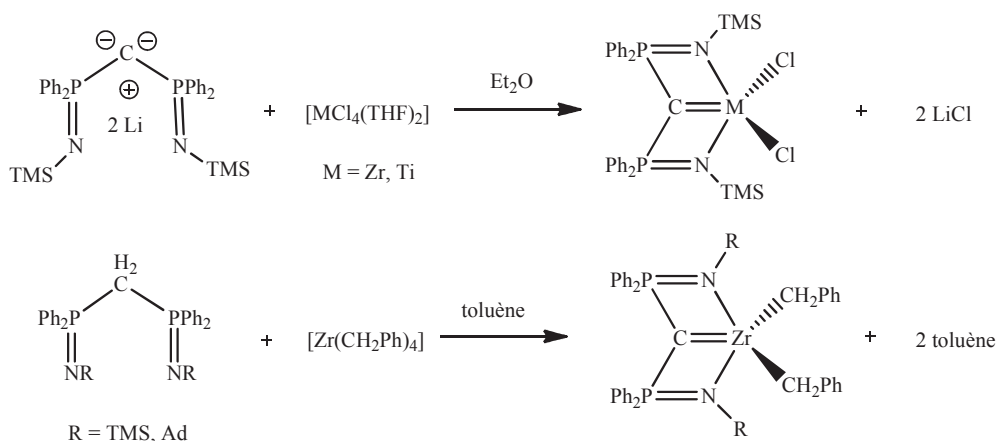
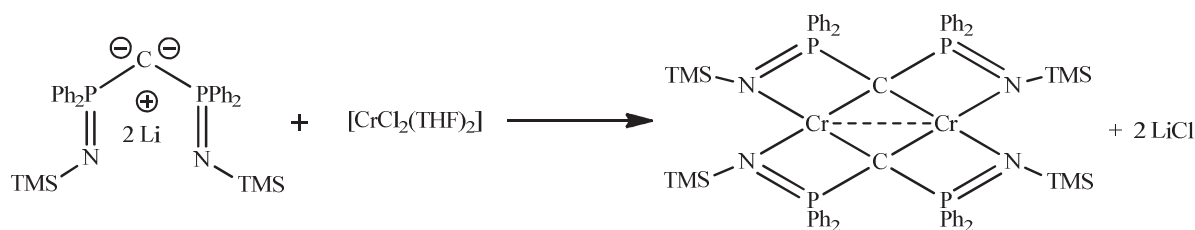


Schéma 7

Les structures cristallines de ces complexes indiquent clairement un changement structural du ligand avec l'allongement des liaisons P=N et le raccourcissement des liaisons P-C par rapport à la molécule  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$ . Les auteurs attribuent ces modifications à une forte délocalisation de la densité électronique des électrons  $\pi$  au sein du motif, dictée par la formation de la liaison métal-carbone. De plus, les distances Ti-C (2,008(4) Å) et Zr-C (2,190(8) Å) sont plus courtes que celles d'une simple liaison titane(IV)-alkyle ou zirconium(IV)-alkyle.<sup>18</sup> Les « bras » azotés du ligand sont liés au métal et le fragment N-P-C-P-N-M adopte une géométrie de type « livre ouvert », les deux « pages » planes C-P-N-M formant un angle dièdre de 11,1(2)° (M = Ti) et 22,2(4)° (M = Zr). Les dérivés alkyles du zirconium(IV),  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{NCN}^{\text{R}})]$  (R = TMS, adamantyle), ont été isolés par la suite, en traitant  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$  par  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{R}}$  (Schéma 7).<sup>19</sup> L'encombrement stérique et l'effet électronique des substituants R jouent un rôle manifeste car si la réaction se déroule à la température ambiante avec  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$ , elle nécessite un chauffage à 70 °C avec la molécule moins acide  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{Ad}}$ . La distance Zr-C(carbène) du complexe benzylique  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{NCN}^{\text{TMS}})]$  est légèrement plus grande (2,208(3) Å) que celle du complexe chlorure correspondant, et la géométrie du fragment carbénique est plane, se distinguant de celle du dérivé chloré.

Toujours en 1999, Cavell rapporte la formation d'un composé dimère du chrome(II)<sup>20</sup> dans lequel le carbone central du dianion  $\text{NCN}^{\text{TMS}}$  ponté les deux centres métalliques et les rapproche suffisamment, à une distance de 2,573 Å, pour établir une interaction  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  (Schéma 8).



**Schéma 8**

Ce type de ligand favorise donc la formation de clusters, comme le confirme la formation d'un dérivé hexanucléaire (Schéma 9) lorsque le rapport ligand :  $[\text{CrCl}_2]$  est égal à 1 : 2.

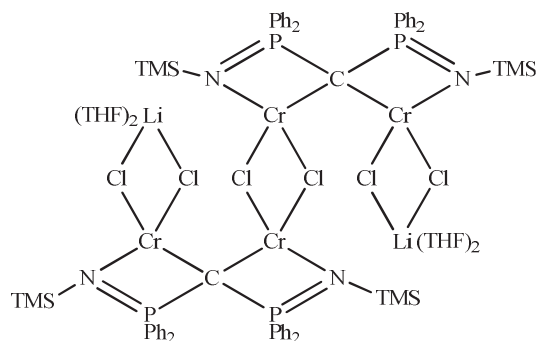


Schéma 9

Ce n'est qu'en 2000 que l'équipe de R. G. Cavell caractérise le premier complexe carbénique d'un lanthanide avec le samarium(III), par protonolyse de la liaison Sm–N de l'amidure  $[\text{Sm}(\text{NCy}_2)_3(\text{THF})]$  avec  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$  (Schéma 10).<sup>21</sup>

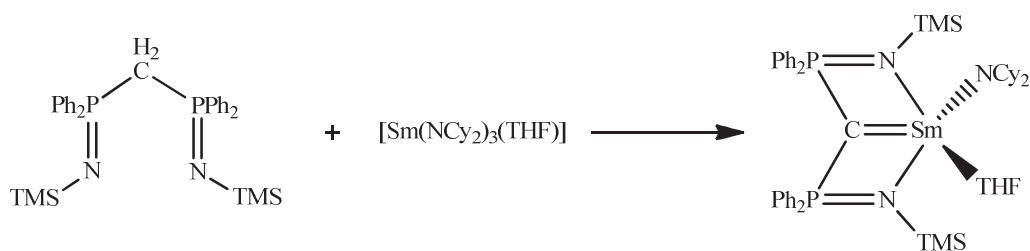
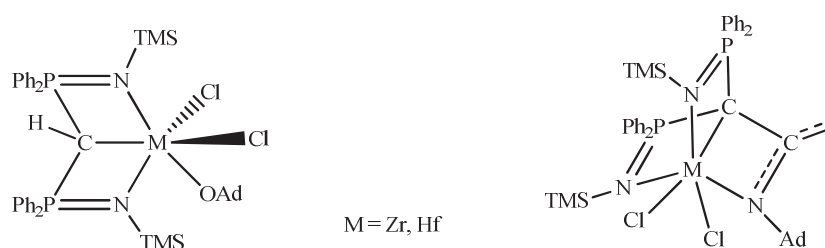


Schéma 10

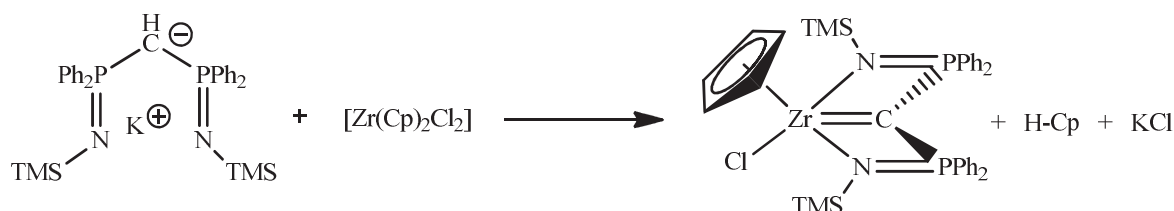
Dans ce complexe, la distance Sm–C de 2,467(4) Å est 10% plus courte que celle d'une liaison  $\sigma$  samarium(III)–alkyle,<sup>22</sup> ce qui suggère un ordre de liaison Sm–C supérieur à 1, et la géométrie du fragment Sm–N–P–C–P–N est de type « livre ouvert », comme celle observée avec les complexes du titane(IV) et zirconium(IV). La réactivité de ce complexe du samarium n'a pas été étudiée.

Cette même année, le complexe de l'hafnium [ $\text{HfCl}_2(\text{NCN}^{\text{TMS}})$ ] est isolé et sa réactivité, ainsi que celle du complexe analogue du zirconium, vis-à-vis d'un alcool et d'un isocyanate sont présentées. L'adamantanol protone le centre carbénique de ces composés pour former le dérivé alcoxyde [ $\text{MCl}_2(\text{NCHN}^{\text{TMS}})(\text{OAd})$ ] ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) tandis que l'adamantyl-isocyanate ( $\text{Ad-NCO}$ ) s'insère dans la liaison  $\text{M}=\text{C}$  pour donner, via un couplage  $\text{C}-\text{C}$ , les complexes [ $\text{MCl}_2(\text{C}\{\text{CONAd}\}\{\text{Ph}_2\text{P}=\text{NTMS}\}_2)$ ] ( $\text{M} = \text{Zr}$  ou  $\text{Hf}$ )<sup>23</sup> dans lesquels le ligand carbénique initial est devenu un ligand tétradente coordonnant le centre métallique par l'atome de carbone et ses trois substituants azotés (Schéma 11).



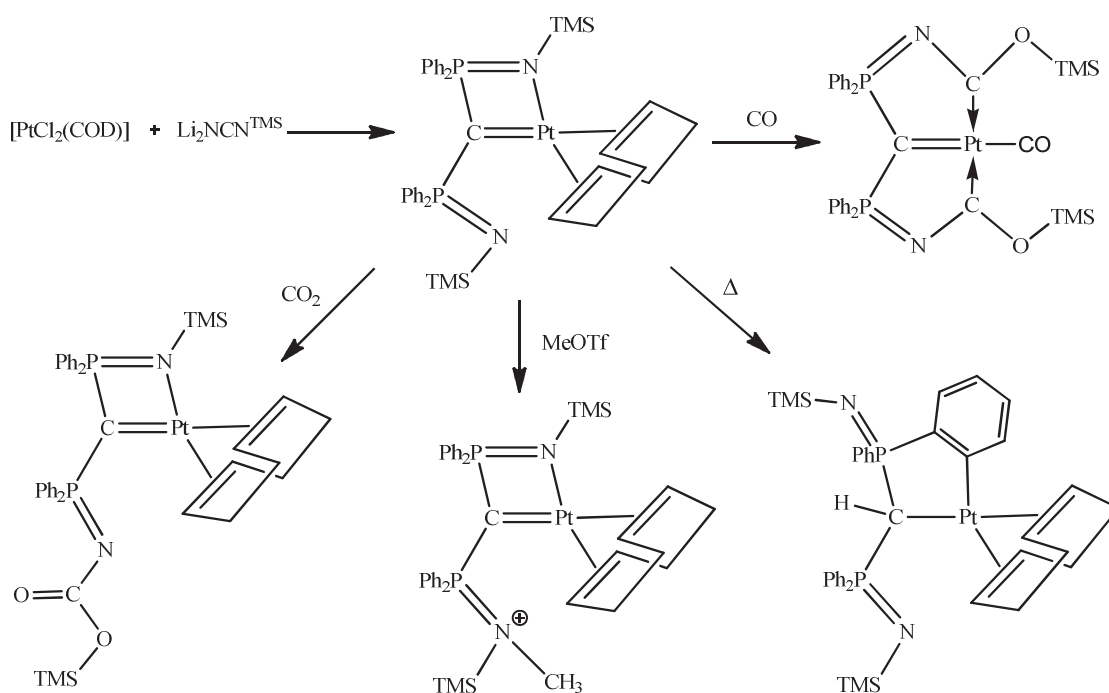
**Schéma 11**

En 2002, le groupe de P. W. Roesky caractérise un complexe carbénique monocyclopentadiénylique du zirconium, [ $\text{Zr}(\text{Cp})\text{Cl}(\text{NCN}^{\text{TMS}})$ ],<sup>24</sup> obtenu par réaction de [ $\text{Zr}(\text{Cp}_2)\text{Cl}_2$ ] avec le monoanion  $\text{KNCHN}^{\text{TMS}}$  (Schéma 12). La formation de ce complexe résulte de la protonolyse d'un ligand cyclopentadiényle qui pourrait être induite par la contrainte stérique imposée par la coordination initiale du mono-anion.



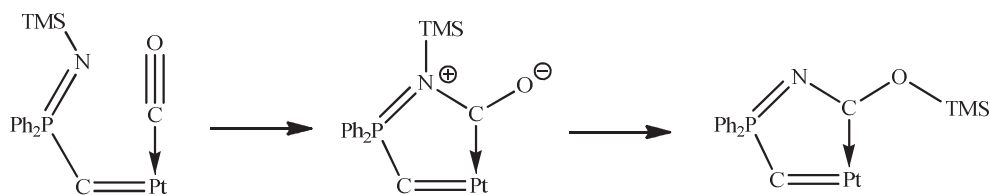
**Schéma 12**

En 2003, Cavell *et al.* obtiennent un composé carbénique du Pt(II) en traitant  $[\text{PtCl}_2(\text{COD})]$  par le dianion  $\text{Li}_2\text{NCN}^{\text{TMS}}$ .<sup>25</sup> Ce composé est le premier dans lequel le ligand  $\text{NCN}^{\text{R}}$  n'est pas coordonné de façon tridentate car un des deux bras azotés du ligand est libre (Schéma 13). La réactivité de ce complexe en présence d'électrophiles tels que MeOTf ou  $\text{CO}_2$  démontre que le centre carbénique est moins nucléophile que l'atome d'azote non coordonné sur lequel, d'après les auteurs, se fixe le groupe méthyle de MeOTf ou le carbone de la molécule  $\text{CO}_2$  s'insérant dans la liaison N-Si.<sup>25</sup> Le chauffage du complexe carbénique dans le benzène à 100 °C provoque l'orthométtallation d'un groupe phényle et la formation d'un dérivé métallacyclique, le proton libéré étant piégé par l'atome de carbone du fragment carbénique. Sous une atmosphère de monoxyde de carbone, l'insertion d'une molécule de CO dans chacune des liaisons N-Si conduit à un complexe remarquable du platine coordonné par trois fragments carbéniques avec des liaisons Pt=C de longueurs voisines (2,002(5) à 2,059(6) Å).<sup>26</sup>



**Schéma 13**

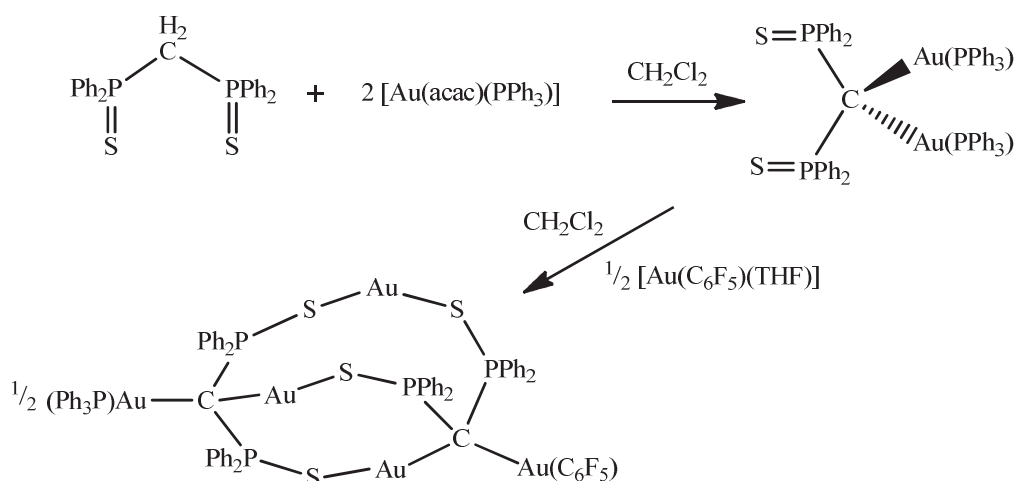
Plusieurs étapes seraient mises en jeu dans la formation de ces deux « bras » carbéniques de type Fischer ; le mécanisme proposé par les auteurs pour l'insertion de CO est représenté ci-dessous (Schéma 14).



**Schéma 14**

## Complexes de l'anion $\text{SCS}^{2-}$

En 1993, l'équipe de A. Laguna montra que le complexe de l'or(I),  $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ , réagissait avec  $\text{SCH}_2\text{S}$  pour former un complexe dans lequel deux ions  $\text{Au}^+$  sont coordonnés par le carbone central du ligand  $\text{SCS}^{2-}$  (Schéma 15). Un cluster d'or pentanucléaire a ensuite été obtenu en traitant ce complexe bimétallique par 0,5 équivalent de  $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{THF})]$ .<sup>27</sup>



**Schéma 15**

En 2004 et 2006, le groupe de P. Le Floch a isolé et caractérisé les dianions géminés  $\text{Li}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$  ( $\text{Li}_2\text{SCS}$ )<sup>28,16</sup> et  $\text{Li}_2\text{C}((\text{O}^i\text{Pr})_2\text{P}=\text{O})_2$ ,<sup>16</sup> analogues soufré et oxygéné du dérivé azoté  $\text{NCN}^{\text{R}}$ . Le composé dilithien  $\text{Li}_2\text{SCS}$  se présente sous la forme d'un dimère dans l'état cristallin, d'un monomère en solution dans le mélange toluène/éther à la température ambiante, et vraisemblablement d'un agrégat à plus basse température.<sup>16</sup> La structure électronique de ces dianions a été analysée par des calculs de DFT qui montrent que l'atome de carbone central porte bien deux paires électroniques libres qui sont stabilisées par hyperconjugaison négative par la présence des deux substituants du phosphore(V) fortement attracteurs d'électrons. Ces interactions donneur-accepteur ont été précisées par une analyse NBO et se traduisent par un raccourcissement des liaisons P–C et un accroissement de la charge négative sur les atomes O ou S.<sup>16</sup>

Le dianion  $\text{SCS}^{2-}$ , plus facile à préparer et à isoler que l'analogue oxygéné, a suscité un engouement particulier, motivé de surcroît par la possibilité qu'auraient les fragments sulfure de phosphine ( $\text{P}=\text{S}$ ) de stabiliser à la fois des complexes carbéniques de métaux riches en électrons (Au, Pd, Pt) et de métaux plus pauvres comme les éléments f (U, lanthanides). Ce dianion, stable en solution, est obtenu quantitativement par déprotonation du carbone central de la molécule  $\text{SCH}_2\text{S}$  sous l'action de deux équivalents d'une base forte (MeLi) dans l'éther diéthylique ou un mélange toluène/éther (Schéma 16).

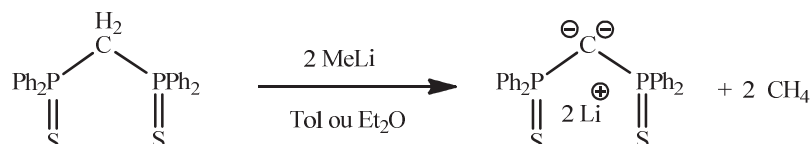


Schéma 16

En présence d'un équivalent de  $\text{Li}_2\text{SCS}$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  donne le dérivé carbénique attendu  $[\text{Pd}(\text{SCS})(\text{PPh}_3)]$  avec un excellent rendement.<sup>28</sup> La distance Pd–C de 2,113(2) Å est intermédiaire entre celles d'une liaison simple (2,15 Å) et d'une liaison double (2,005(5) Å).<sup>29</sup> Les liaisons  $\text{P}=\text{S}$  du ligand sont légèrement étirées par rapport à celles du dianion libre. Dans ce composé, la seconde paire libre du dianion reste polarisée sur l'atome de carbone et est stabilisée par hyperconjugaison négative, forçant le carbène à adopter une géométrie de type « livre ouvert » comme observé précédemment avec le ligand azoté (Schéma 17).

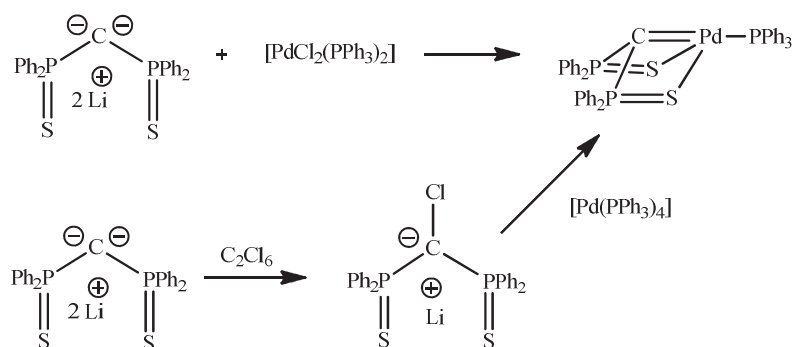


Schéma 17



Ce composé  $[\text{Pd}(\text{SCS})(\text{PPh}_3)]$  sera également préparé en 2007 par l'équipe de P. Le Floch en oxydant le complexe du palladium(0)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  lors de sa réaction avec le carbanion stable  $\text{LiSCCIS}$ .<sup>30</sup> Le caractère fortement nucléophile du centre carbénique du complexe  $[\text{Pd}(\text{SCS})(\text{PPh}_3)]$  est mis en évidence par l'addition de  $\text{MeI}$  qui conduit à la fixation du groupe  $\text{Me}^+$  sur le carbone de la liaison  $\text{Pd}=\text{C}$ .<sup>28</sup> L'intérêt suscité par le ligand  $\text{SCS}$ , en particulier sa comparaison avec le ligand  $\text{NCN}^{\text{R}}$ , conduit le groupe de P. Le Floch à synthétiser les complexes d'une grande variété de métaux. En 2005, le complexe du ruthénium(II)  $[\text{Ru}(\text{SCS})(\text{PPh}_3)_2]$  est obtenu à partir de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$  et présente un motif  $\text{Ru}-\text{S}-\text{P}-\text{C}-\text{P}-\text{S}$  plan.<sup>31</sup> Là encore, la distance  $\text{Ru}-\text{C}$  de 2,053(2) Å est intermédiaire entre celles de liaisons doubles (1,92 Å)<sup>32</sup> et de liaisons simples (2,11 Å).<sup>32</sup> Ce complexe, contrairement à l'analogue du palladium, se transforme sous l'action de la chaleur en un dérivé métallacyclique par orthoméallation d'un des groupes phényle du ligand  $\text{SCS}$  et protonation concomitante de la liaison  $\text{Ru}=\text{C}$  (Schéma 18).

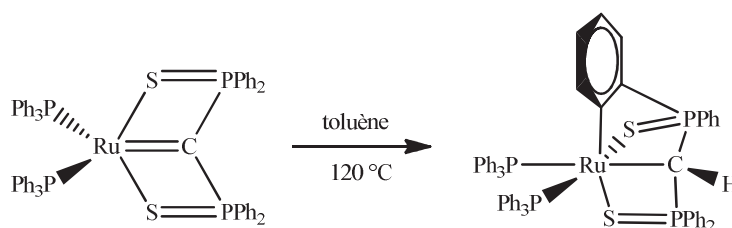


Schéma 18

En 2006, les complexes  $[\text{ZrCl}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  et  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  sont préparés à partir des chlorures correspondants  $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$  et  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$  (Schéma 19).<sup>33</sup>

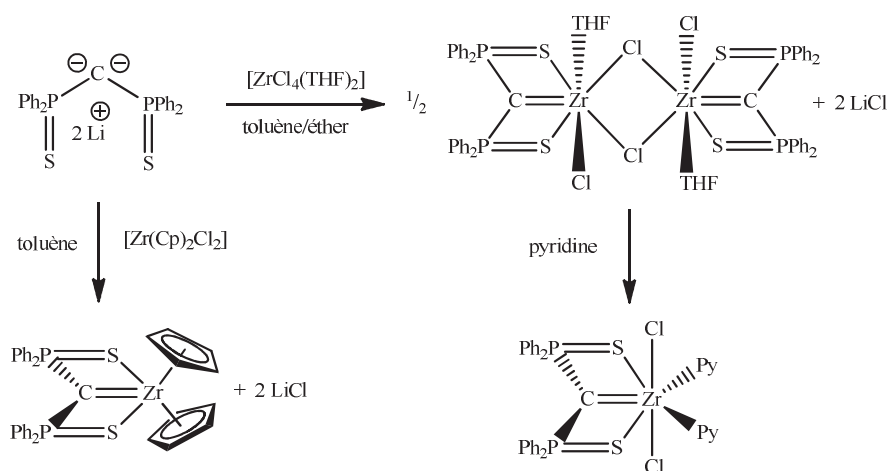


Schéma 19

Des calculs DFT réalisés sur ces deux complexes révèlent le faible caractère double de la liaison Zr–C, dû à une charge fortement polarisée sur l'atome de carbone.

Ces composés présentent des réactivités différentes, soulignant le rôle prépondérant des ligands ancillaires. Si  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  s'avère inerte vis-à-vis des cétones  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ,  $[\text{ZrCl}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  fournit une oléfine tétra-substituée  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$  selon une réaction de type Wittig (Schéma 20).

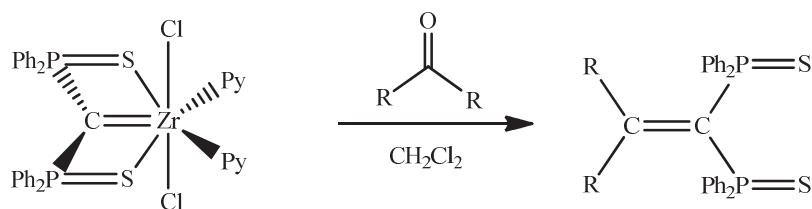


Schéma 20

En ce qui concerne les éléments f, la formation de complexes carbéniques de lanthanides trivalents a été également testée avec succès. A partir de  $[\text{SmI}_3(\text{THF})_{3,5}]$ , les composés mono- et bis-carbéniques sont aisément obtenus.<sup>34</sup> L'espèce mono-carbénique se présente sous la forme de dimère à l'état solide. (Schéma 21)

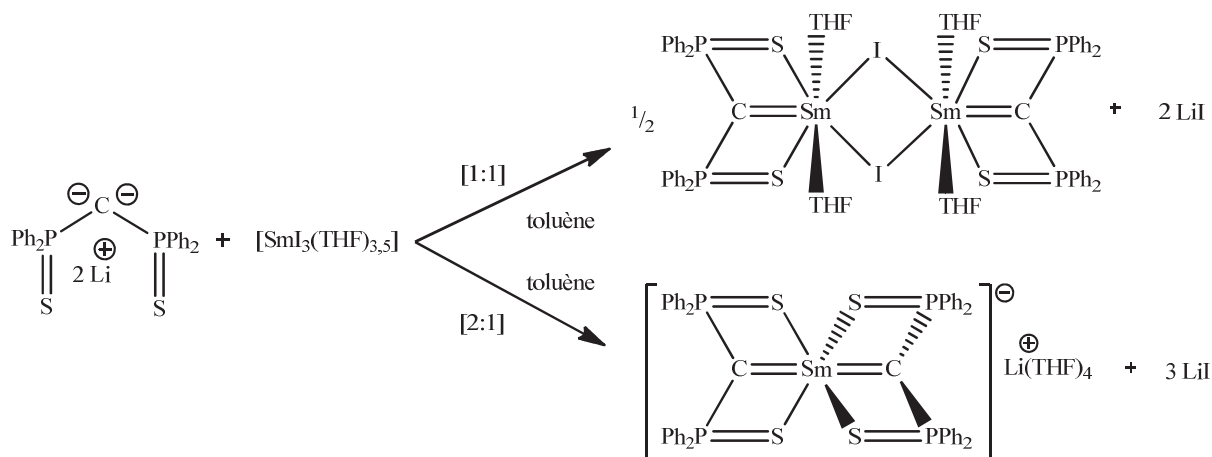


Schéma 21

Les structures cristallines montrent que ces deux composés ont des fragments carbéniques (Sm–S–P–C–P–S) plans, comme le complexe du Ru(II), et les distances Sm=C du bimétallique sont nettement plus courtes (2,36 Å en moyenne) que celles du dérivé [Sm(NCN<sup>TMS</sup>)(NCy<sub>2</sub>)(THF)] (2,467(4) Å).<sup>21</sup> En revanche, les distances Sm=C dans le complexe homoleptique bis-carbénique (2,491(5) Å et 2,507(5) Å) sont aussi longues qu’une simple liaison Sm–C;<sup>22</sup> cet allongement de liaison est imputé à la charge négative du complexe. La nucléophilie de ces composés est mise en évidence par leur réaction avec la benzophénone qui conduit à l’oléfine tétra-substituée Ph<sub>2</sub>C=C(Ph<sub>2</sub>P=S)<sub>2</sub>. Un intermédiaire de cette réaction de type Wittig a été isolé en traitant le composé bis-carbénique par deux équivalents de benzophénone. La liaison C=O de la benzophénone insérée dans la liaison Sm=C est allongée de façon significative et le caractère sp<sup>3</sup> des atomes de carbone portant les atomes de phosphore suggère qu’ils conservent une charge anionique importante, même s’ils ne présentent aucune interaction avec le centre métallique (Schéma 22).

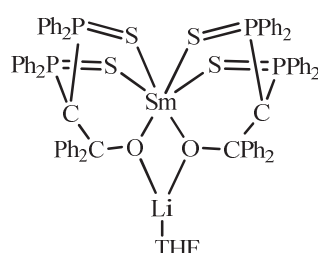


Schéma 22

Les complexes bis-carbéniques du thulium et du samarium présentent la même réactivité. Les cristaux du dérivé du thulium subissent à –96 °C une transition de phase liée à la modification de géométrie des ligands carbéniques. Ces ligands sont identiques à –43 °C mais différents à –123 °C, le carbone central d’un des fragments carbéniques se trouvant dans une hybridation sp<sup>3</sup> (Schéma 23).<sup>35</sup>

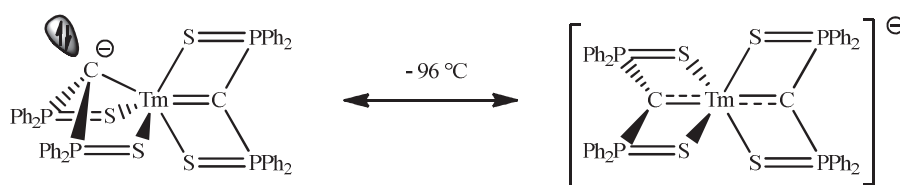
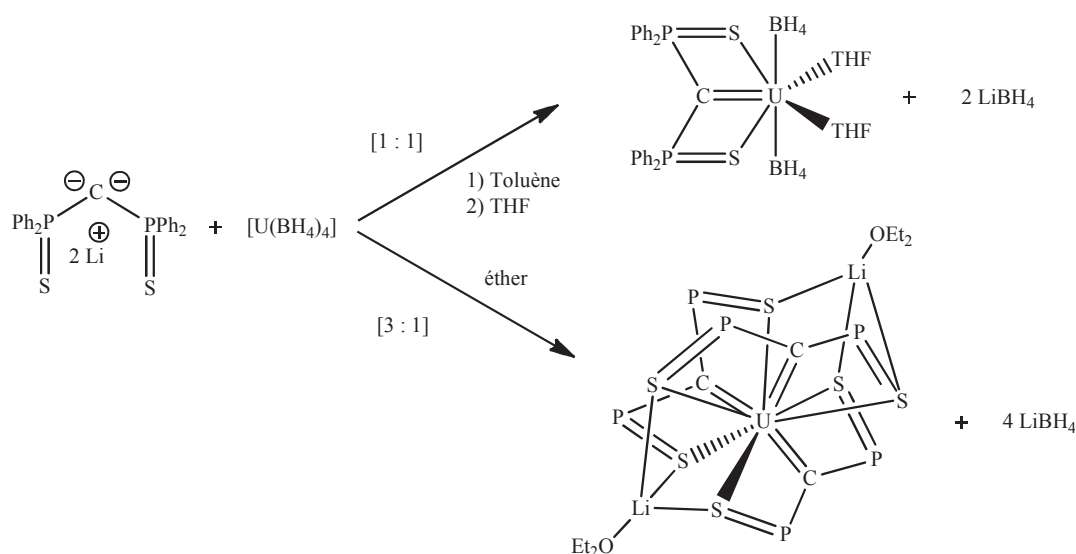


Schéma 23

La collaboration entre notre laboratoire et celui de l'Ecole polytechnique sur l'étude des complexes carbéniques de l'uranium a commencé en 2008, avec pour but essentiel la caractérisation de la liaison U=C et le rôle que peuvent y jouer les électrons 5f.

Le traitement de  $[U(BH_4)_4]$  par un ou trois équivalents de  $Li_2SCS$  dans le toluène conduit à la formation des complexes de l'uranium(IV)  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$  et  $[Li(Et_2O)]_2[U(SCS)_3]$  qui ont été isolés avec de bons rendements (66 et 83%) (Schéma 24).<sup>36</sup> Les réactions de ces composés avec la benzophénone et le 9-anthracène aldéhyde démontrent là encore le caractère fortement nucléophile du centre carbénique.

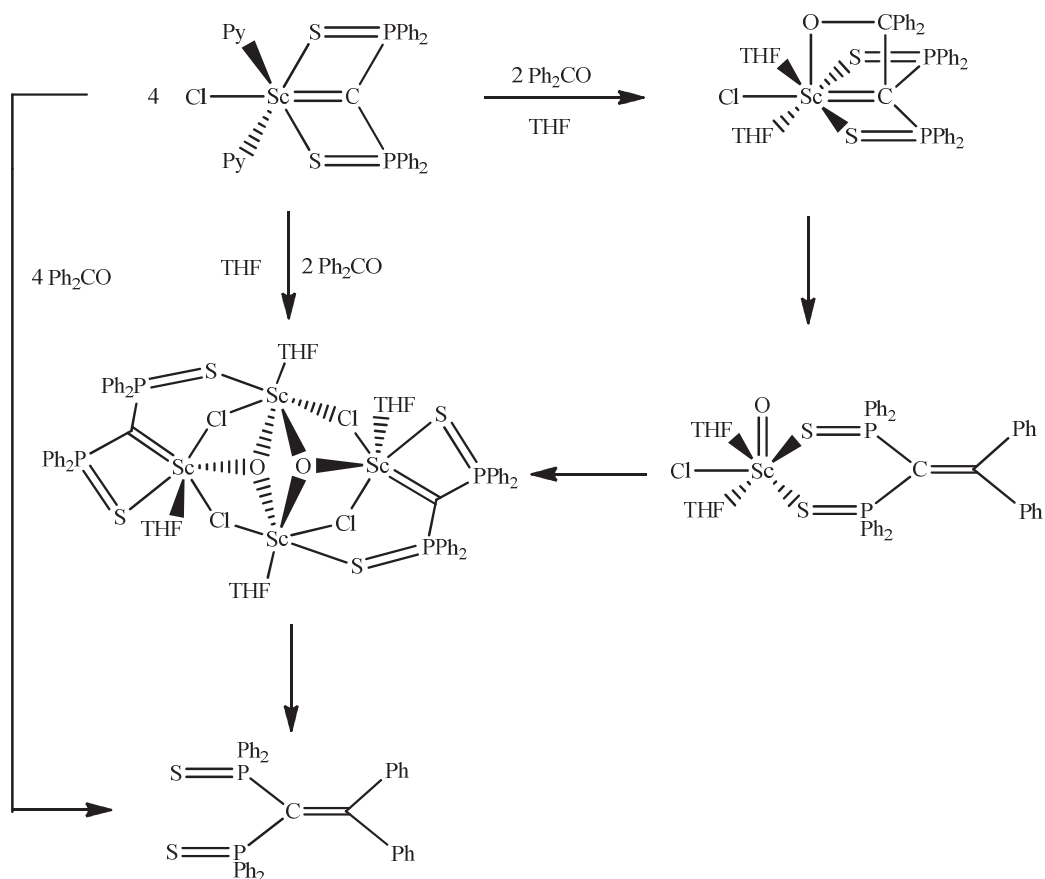


**Schéma 24** Les phényles sur les atomes de phosphore du complexe tris-carbénique ont été omis.

Le début de ma thèse sur les complexes carbéniques de l'uranium coïncide avec une accélération des études dans ce domaine, avec les travaux des groupes de S. T. Liddle et de R. G. Cavell sur les composés de lanthanides et de l'uranium avec le ligand  $NCN^R$ , et ceux de nos collègues de l'Ecole polytechnique sur les complexes de lanthanides et du scandium comportant les ligands  $NCN^R$  et SCS. Je présente ci-après les résultats apparus au cours des trois années de mes travaux de thèse, résultats qui montrent l'engouement pour cette thématique et la forte compétition internationale.

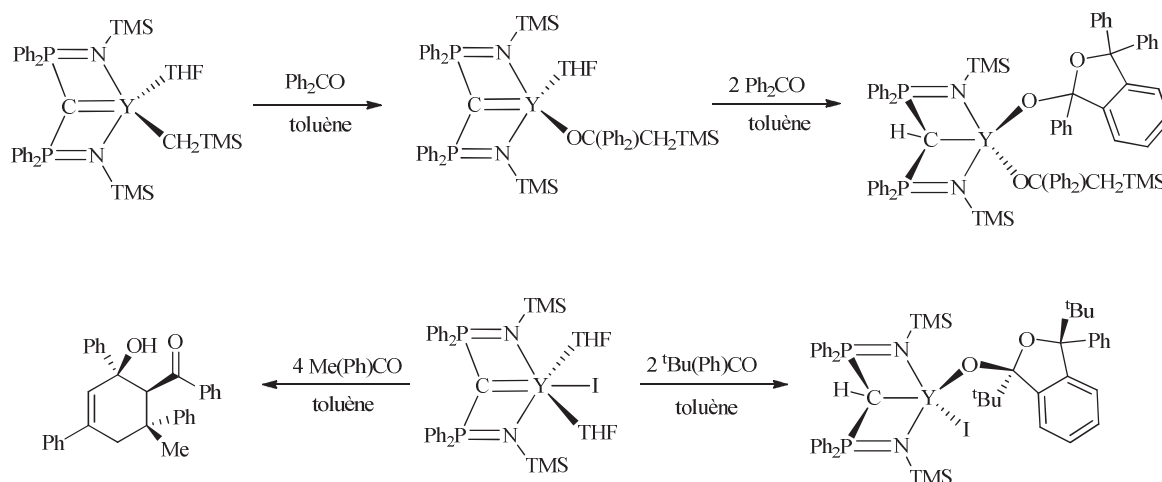
Une série de complexes de lanthanides comportant le ligand  $\text{NCN}^{\text{TMS}}$  a été construite par le groupe de Liddle par réaction de protonolyse des précurseurs alkyles  $[\text{LnR}_3]$  avec  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$ .<sup>37,38,39,40,41</sup> Alors que les complexes alkyles  $[\text{Ln}(\text{NCN}^{\text{TMS}})\text{R}(\text{THF})]$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$  ou  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) ont été obtenus pour  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Dy}$  et  $\text{Er}$ ,<sup>37-41</sup> la formation des dérivés  $[\text{Ln}(\text{NCN}^{\text{TMS}})(\text{NCHN}^{\text{TMS}})]$  n'a été observée qu'avec les lanthanides du début de série ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ), c'est-à-dire ceux ayant les rayons ioniques les plus grands.<sup>37</sup> Les précurseurs triiodures de lanthanides ( $\text{Ln} = \text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Er}$ ) ne réagissent pas avec  $\text{Li}_2(\text{NCN}^{\text{TMS}})$ , excepté  $[\text{LaI}_3(\text{THF})_4]$  qui est transformé en complexe carbénique tetranucléaire  $[\{\text{La}(\mu\text{-I})_3\text{Li}(\text{THF})_2\}_2\{\mu\text{-(NCN}^{\text{TMS}})_2\}]$ .<sup>40</sup> Le traitement de  $[\text{LaI}_3(\text{THF})_4]$  et  $[\text{NdI}_3(\text{THF})_{3.5}]$  avec  $\text{K}(\text{NCHN}^{\text{Mes}})$  et  $\text{K}(\text{NCHN}^{\text{iPr}})$  conduit aux composés alkyles  $[\text{LaI}_2(\text{NCHN}^{\text{Mes}})(\text{THF})_2]$  et  $[\text{NdI}(\text{NCHN}^{\text{iPr}})_2]$ , respectivement, qui sont ensuite transformés en dérivés carbéniques  $[\text{La}(\text{NCN}^{\text{Mes}})\text{I}(\text{THF})_3]$ <sup>39</sup> et  $[\text{Nd}(\text{NCN}^{\text{iPr}})(\text{NCHN}^{\text{iPr}})]$  sous l'action d'une base forte ( $\text{KCH}_2\text{Ph}$  ou  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ ).<sup>39,42</sup> Par contre, la réaction du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  avec les halogénures de lanthanides  $[\text{LnI}_3(\text{THF})_{3.5}]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Tm}$ )<sup>35</sup> et  $[\text{ScCl}_3(\text{THF})_3]$ <sup>43</sup> mène facilement, selon la stœchiométrie des réactifs, aux complexes mono- et bis-carbéniques  $[\text{Ln}(\text{SCS})\text{I}]_2$ ,  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Ln}(\text{SCS})_2]$ ,  $[\text{Sc}(\text{SCS})\text{Cl}(\text{py})_2]$  et  $[\text{Li}][\text{Sc}(\text{SCS})_2]$ .<sup>34,36</sup> Ces résultats démontrent le comportement distinct des dianions  $(\text{NCN}^{\text{R}})^{2-}$  et  $\text{SCS}^{2-}$ , et suggèrent que la synthèse des complexes carbéniques, en particulier ceux des lanthanides, dépend fortement de la nature du dianion méthane diylure et du précurseur lanthanide. La nature du groupe  $\text{R}$  sur le dianion azoté semble également avoir de l'influence.

En 2010, les groupes de Liddle et de Mézailles présentent, à quelques semaines d'intervalle, le comportement nucléophile de complexes carbéniques soufrés<sup>43</sup> et azotés<sup>44</sup> de lanthanides vis-à-vis de composés carbonylés, et la transformation de ces derniers en alcènes ou benzofuranes, avec des informations essentielles sur les mécanismes mis en jeu grâce à la caractérisation structurale d'intermédiaires réactionnels. Les composés  $[\text{Sc}(\text{OPh}_2\text{C}-\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2\text{Cl})(\text{THF})_2]$  et  $[(\text{Sc}(\text{SCS})(\text{THF}))_2(\mu_2\text{-Cl})_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{Sc}(\text{THF}))_2]$  ont été isolés lors des réactions de type Wittig des complexes du scandium, complétant l'étude mécanistique commencée avec le complexe du samarium (Schéma 25).



**Schéma 25**

Les complexes de l'yttrium  $[\text{Y}(\text{NCN}^{\text{TMS}})(\text{X})(\text{THF})_n]$  ( $\text{X} = \text{I}$  et  $n = 2$  ;  $\text{X} = \text{CH}_2\text{TMS}$  et  $n = 1$ ) se comportent différemment avec les cétones  $\text{R}(\text{Ph})\text{C}=\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $^t\text{Bu}$ ,  $\text{Me}$ ). Lorsque  $\text{R} = \text{Ph}$  ou  $^t\text{Bu}$ , on observe le couplage de deux cétones via diverses étapes d'activation de liaisons C–H en ortho d'un groupe phényle, suivies d'un couplage C–C puis C–O entre cétones pour donner des complexes alkyle-hydroxymethylbenzophénones ou iso-benzofuranes représentés dans le schéma ci-dessous (Schéma 26).<sup>44</sup> Lorsque  $\text{R} = \text{Me}$ , on observe la cyclotétramérisation inattendue de la cétone  $\text{Me}(\text{Ph})\text{CO}$  conduisant à une molécule de cyclohexène substitué.



**Schéma 26**

Ces études montrant les comportements distincts des complexes du scandium et de l'yttrium dévoilent une réactivité nouvelle des ligands carbène, complémentaire de celle de type Wittig, mettant en jeu une cascade de réactions avec l'activation de liaisons C–H et la formation de liaisons C–C et C–O.

Les premiers travaux de T. Arliguie sur les complexes carbéniques de l'uranium obtenus à partir de  $[U(BH_4)_4]$ <sup>36</sup> ont aussi incité d'autres groupes à s'intéresser aux actinides (U, Th). L'utilisation du précurseur borohydrure a été abandonnée au profit de précurseurs halogénures plus classiques et surtout plus faciles à préparer tels que  $UCl_4$  et  $[UI_3(THF)_4]$ . Si nous avons isolé une grande variété de complexes carbéniques de l'uranium(IV) avec le ligand SCS (chapitres II et III), les groupes de Liddle et Cavell ont utilisé le dianion  $(NCN^{TMS})^{2-}$  pour préparer les complexes  $[U(NCN^{TMS})_2]$ ,<sup>45</sup>  $[AnCl_2(NCN^{TMS})]$ ,  $[An(Cp)_2(NCN^{TMS})]$  et  $[An(Tp)(NCN^{TMS})Cl]$  (An = Th, U ; Tp = hydrotris(pyrazol-1-yl)borate).<sup>46</sup>

Le composé  $[UCl_2(NCN^{TMS})]$  insère facilement les nitriles  $RC\equiv N$  (R = Me, Ph) pour donner le dérivé bimétallique  $[(NCN^{TMS})UCl(\mu-Cl)_2UCl\{C(RC\equiv N)(Ph_2P=NTMS)_2\}]$  (Schéma 27).<sup>46</sup>

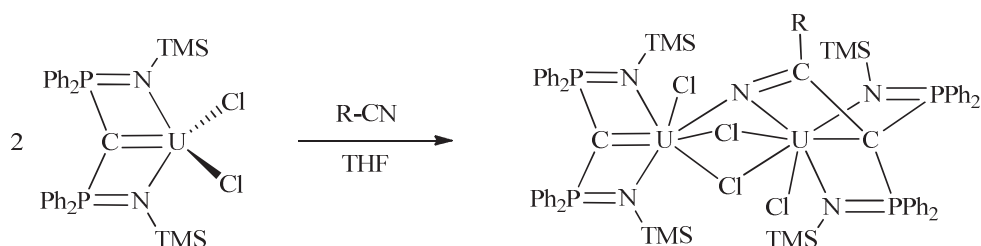


Schéma 27

La réaction de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  et un équivalent de  $(\text{NCN}^{\text{Mes}})^{2-}$  montre que ce type de ligand ne stabilise pas le complexe de l'uranium(III) qui se dismute pour donner le composé de l'uranium(IV)  $[\text{U}(\text{NCN}^{\text{Mes}})_2]$ .<sup>45</sup> En revanche, l'obtention du premier complexe carbénique de l'uranium(V),  $[\text{UICl}_2(\text{NCN}^{\text{TMS}})]$ , par oxydation de l'espèce anionique  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{NCN}^{\text{TMS}})\text{Cl}_3]$ <sup>47</sup> par l'iode, montre que ces ligands sont capables de stabiliser les hauts degrés d'oxydation (Schéma 28). Nous l'avons également confirmé, quelques mois plus tard, en isolant un complexe carbénique de l'uranium(VI) avec l'ion uranyle (chapitre IV).

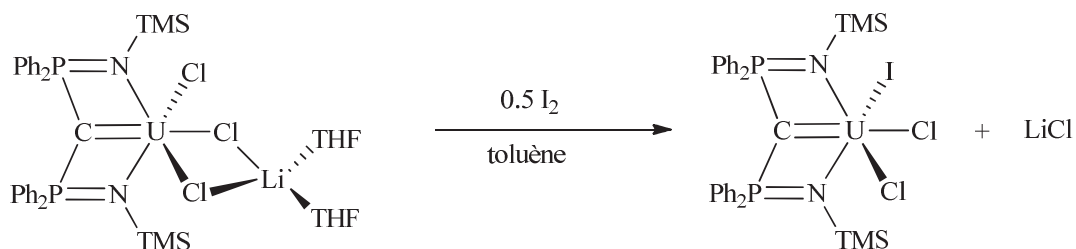


Schéma 28

Un point notable de ces dernières études est la contribution de plus en plus importante de l'analyse théorique (DFT) des résultats expérimentaux, qui apporte des informations essentielles sur la structure électronique des complexes et le rôle des orbitales et électrons f dans la liaison  $\text{An}=\text{C}$ .<sup>36,45,46</sup>



- 
- <sup>1</sup> Casey, C. P.; Vosejpka, P. C.; Askham, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3713.
- <sup>2</sup> (a) Kirmse, W. *Carbene chemistry Volume 1 de Organic chemistry*, Université de Californie, Academic Press, **1964**.  
(b) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.  
(c) Bertrand, G. *Carbene chemistry: from fleeting intermediates to powerful reagents*, Marcel Dekker, **2002**.  
(d) Dötz, K. H. *Metal carbenes in organic synthesis Volume 13 de Topics in organometallic chemistry*, Birkhäuser, **2004**.  
(e) Ofele, K.; Tosh, E.; Taubmann, C.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3409.  
(f) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
- <sup>3</sup> (a) Lyon, J. T.; Andrews, L.; Hu, H. S.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1435.  
(b) Wang, X.; Andrews, L.; Malmqvist, P.; Roos, B. O.; Gonçalves, A. P.; Pereira, C. C. L.; Marçalo, J.; Godart, J. C.; Villeroy, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8484.
- <sup>4</sup> (a) Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Gilje, J. W. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2469.  
(b) Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Paw, J. C.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589.
- <sup>5</sup> (a) Perego, G.; Cesari, M.; Farina, F.; Lugli, G. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1976**, *32*, 3034.  
(b) Halstead, G. W.; Baker, E. C.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3049.  
(c) Cramer, R. E.; Bruck, M. A.; Edelman, F.; Afzal, D.; Gilje, J. W.; Schmidbaur, H. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 417.
- <sup>6</sup> Cramer, R. E.; Roth, S.; Eldermann, F.; Bruck, M. A.; Cohn, K. C.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1989**, *8*, 1192.
- <sup>7</sup> Cramer, R. E.; Maynard, R. B.; Paw, J. C.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1982**, *6*, 869.
- <sup>8</sup> Cramer, R. E.; Panchanatheswaran, K.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1854.
- <sup>9</sup> Cramer, R. E.; Jeong, J. H.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2010.
- <sup>10</sup> Cramer, R. E.; Engelhardt, U.; Higa, K. T.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1987**, *6*, 41.
- <sup>11</sup> (a) Cramer, R. E.; Jeong, J. H.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1986**, *5*, 2555.  
(b) Jeong, J. H. Ph.D. Thesis, University of Hawaii, **1987**.
- <sup>12</sup> Cramer, R. E.; Higa, K. T.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7245.
- <sup>13</sup> Cramer, R. E.; Higa, K. T.; Pruskin, S. L.; Gilje, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6749.
- <sup>14</sup> Cramer, R. E.; Jeong, J. H.; Richmann, P. N.; Gilje, J. W. *Organometallics*, **1990**, *9*, 1141.
- <sup>15</sup> (a) Ong, C. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939.  
(b) Aparna, K.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483.
- <sup>16</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, *25*, 4965.
- <sup>17</sup> Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K.; MacDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805.
- <sup>18</sup> (a) Atwood, J. L.; Barker, G. K.; Holton, J.; Hunter, W. E.; Lappert, M. F.; Pearce, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6645.  
(b) Guram, A. S.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8991.  
(c) Basuli, F.; Bailey, B. C.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6052.  
(d) Fenwick, A. E.; Phomphrai, K.; Thorn, M. G.; Vilardo, J. S.; Trefun, C. A.; Hanna, B.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Organometallics*, **2004**, *23*, 2146.
- <sup>19</sup> Kamalesh Babu, R. P.; MacDonald, R.; Decker, S. A.; Klobukowski, M.; Cavell, R. G. *Organometallics*, **1999**, *18*, 4226.
- <sup>20</sup> Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1993.

- 
- <sup>21</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.
- <sup>22</sup> Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, O.; Macrae, C. F.; Mitchell, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187.
- <sup>23</sup> Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics*, **2000**, *19*, 3462.
- <sup>24</sup> Gamer, M. T.; Rastätter, M.; Roesky, P. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2269.
- <sup>25</sup> Jones, N. D.; Lin, G.; Gossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics*, **2003**, *22*, 2832.
- <sup>26</sup> Lin, G.; Jones, N. D.; Gossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4054.
- <sup>27</sup> Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Laguna, M.; Sanmartin, F. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3984.
- <sup>28</sup> Cantat, T.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6382.
- <sup>29</sup> Matsumura, N.; Kawano, J. I.; Fukunishi, N.; Inoue, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3623.
- <sup>30</sup> Cantat, T.; Jacques, X.; Ricard, L.; Le Goff, X. F.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5947.
- <sup>31</sup> Cantat, T.; Demange, M.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2005**, *24*, 4838.
- <sup>32</sup> Valeurs moyennes obtenues en utilisant le programme CSD VISTA (*Vista-a program for the analysis and display of data retrieved from the CSD*, CCDC, Cambridge, UK, 1996) selon les données de Cambridge Structural Database (Allen, F. H. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**, *58*, 380) en utilisant le programme Conquest (Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Eddington, P. R.; Kessler, M.; Mcrae, C. F.; McGabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2002**, *58*, 389).
- <sup>33</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2006**, *25*, 6030.
- <sup>34</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5178.
- <sup>35</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Nief, F.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, *25*, 1329.
- <sup>36</sup> Cantat, T.; Arliguie T.; Noël, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963.
- <sup>37</sup> Liddle, S. T.; McMaster, J.; Green, J. C.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2008**, 1747.
- <sup>38</sup> Mills, D. P.; Cooper, O. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2009**, 4547.
- <sup>39</sup> Wooles, A. J.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 500.
- <sup>40</sup> Wooles, A. J.; Cooper, O. J.; McFaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2315.
- <sup>41</sup> Mills, D. P.; Wooles, A. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Organometallics*, **2009**, *28*, 6771.
- <sup>42</sup> Buchard, A.; Auffrant, A.; Ricard, L.; Le Goff, X.; Platel, R. H.; Williams, C. K.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2009**, 10219.
- <sup>43</sup> Fustier, M.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13108.
- <sup>44</sup> Mills, D. P.; Soutar, L.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14379.

- 
- <sup>45</sup> Cooper, O. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5074.
- <sup>46</sup> Ma, G.; Ferguson, M. J.; McDonald, R. ; Cavell, R. G. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6500.
- <sup>47</sup> Cooper, O. J.; Mills, D. P. ; McMaster, J.; Moro, F.; Davies, E. S.; Lewis, W. ; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2385.



## **Chapitre II**

### **Synthèse et caractérisation de précurseurs carbéniques de l'uranium(IV)**

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de précurseurs carbéniques de l'uranium(IV)

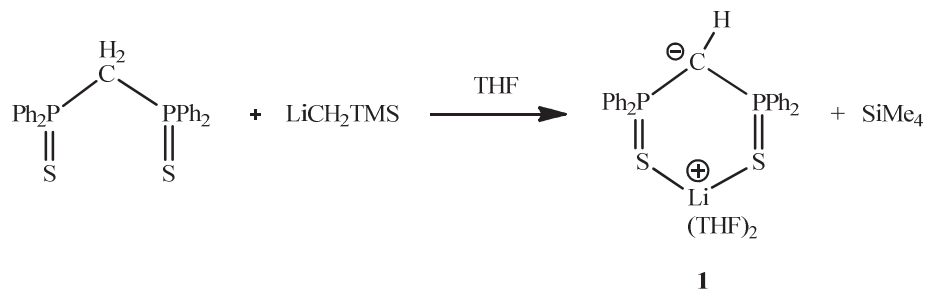
### A. Synthèse et étude de la stabilité des mono- et dianions de $\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$ ( $\text{SCH}_2\text{S}$ )

Les mono- et dianions  $\text{SCHS}^-$  et  $\text{SCS}^{2-}$  utilisés dans ce travail sont issus de la déprotonation *in-situ* du fragment  $\text{CH}_2$  central de la molécule  $\text{H}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})_2$  ( $\text{SCH}_2\text{S}$ ). Si la synthèse du dianion a déjà été décrite par P. Le Floch *et al.*,<sup>1</sup> celle du monoanion  $\text{LiSCHS}$  fut présentée sans détails expérimentaux par le même groupe, tandis que W. P. Leung *et al* ont isolé et caractérisé le composé  $\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})(\text{SCHS})$  en 2010, au cours de ce travail de thèse.<sup>2</sup> Nous nous sommes intéressés à la stabilité relative de ces composés  $\text{MSCHS}$  et  $\text{M}_2\text{SCS}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ) dans les solvants organiques courants tels que le toluène, l'éther diéthylique, le THF ou la pyridine. Ces anions seront utilisés pour la synthèse des complexes alkyle et carbénique de l'uranium par des réactions de substitution d'ions halogénures. Dans ces réactions, la formation des sels  $\text{MX}$  rend souvent difficile la purification des complexes. Afin de s'affranchir de ce problème, nous avons considéré les réactions de la molécule neutre  $\text{SCH}_2\text{S}$  avec des complexes alkyle ou amidure de l'uranium, qui produisent des alcanes ou amines facilement éliminables.

#### • Synthèse du composé $\text{LiSCHS}$ (1)

La synthèse contrôlée et quantitative du monoanion est réalisée par addition d'un équivalent du lithien  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  sur  $\text{SCH}_2\text{S}$  en solution dans le THF, à la température ambiante. La réaction est totale après 10 minutes et le composé sensible à l'air et l'eau peut être conservé sous atmosphère inerte en solution, ou isolé à l'état solide sous la forme d'une poudre jaune. Cette synthèse du composé **1** dans lequel l'ion lithium doit être solvaté et dont la formule est vraisemblablement  $\text{Li}(\text{THF})_2(\text{SCHS})$ , semble plus efficace que celle de  $\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})(\text{SCHS})$ ,<sup>2</sup> obtenu en 15 heures par réaction de  $\text{SCH}_2\text{S}$  avec  $n\text{BuLi}$  dans le THF. Le monoanion **1** est également soluble et stable dans d'autres solvants organiques tels que l'éther diéthylique et le toluène. L'atome d'hydrogène du carbone central présente un signal

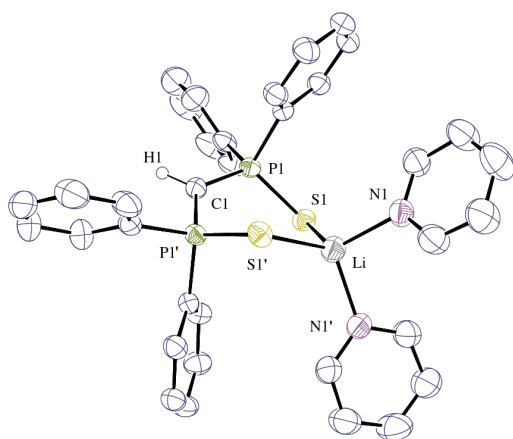
de RMN  $^1\text{H}$  sous forme d'un triplet à 1,41 ppm ( $J = 2,8$  Hz), dû au couplage avec les phosphores équivalents en position  $\alpha$ , qui eux mêmes donnent un seul signal singulet à 38 ppm en RMN  $^{31}\text{P}$ , conformément à ce qui avait été indiqué.<sup>1</sup>



### Schéma 1

La même réaction dans le toluène ou l'éther ne permet pas d'obtenir proprement le composé **1**. Le contrôle par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  pendant 48 heures indique la présence du dianion  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**), du monoanion  $\text{LiSCHS}$  (**1**) et de  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans les proportions relatives 20 : 60 : 20.

La diffusion lente de pentane dans une solution de **1** dans la pyridine à la température ambiante conduit à la formation de monocristaux jaunes de  $\text{Li}(\text{py})_2\text{SCHS}$  dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X.



**Figure 1 :** Vue ORTEP du composé  $\text{Li}(\text{py})_2\text{SCHS}$ . Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène, à l'exception de celui porté par le carbone central C(1) du ligand SCHS, ont été omis.

**Tableau 1** : Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le composé Li(py)<sub>2</sub>SCHS.

Li–N(1)	2,043(3)	N(1)–Li–N(1')	102,5(2)
Li–S(1)	2,440(2)	N(1)–Li–S(1)	118,35(4)
P(1)–S(1)	1,9986(6)	N(1)–Li–S(1')	103,94(4)
P(1)–C(1)	1,7137(11)	S(1)–Li–S(1')	110,27(16)
N(1)–C(18)	1,333(2)	P(1)–S(1)–Li	100,93(8)
N(1)–C(14)	1,334(2)	C(1)–P(1)–S(1)	117,14(6)
P(1)–C(1)	1,7137(11)	P(1)–C(1)–P(1')	126,04(13)
C(1)–H(1)	0,98	P(1)–C(1)–H(1)	117
code de symétrie ' = – x, y, 1/2 – z			

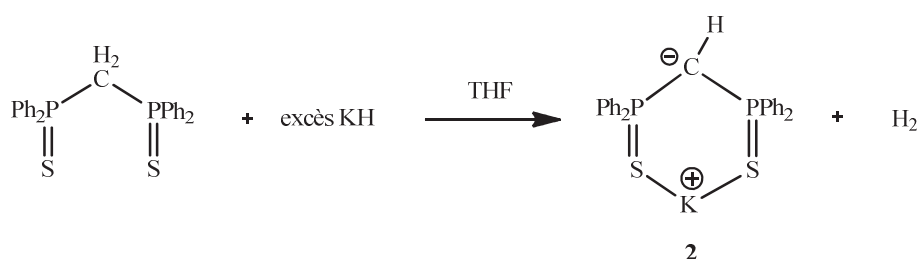
Une vue de Li(py)<sub>2</sub>SCHS est présentée sur la Figure 1 et une sélection de distances et angles est donnée dans le Tableau 1. La molécule possède un axe de symétrie  $C_2$  passant par l'atome de lithium et l'atome de carbone C(1). La structure ressemble fortement à celle de Li(THF)(Et<sub>2</sub>O)(SCS)<sup>2</sup> avec des paramètres géométriques identiques. L'ion Li<sup>+</sup> est coordonné aux deux atomes de soufre et à deux molécules de pyridine et se trouve dans une géométrie tétraédrique. Les distances Li–S de 2,440(2) Å sont plus courtes que celles trouvées dans les dianions Li<sub>4</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(SCS)<sub>2</sub> et Li<sub>4</sub>(Et<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(SCS)<sub>2</sub> (respectivement 2,88(2) et 3,08(4) Å).<sup>1</sup> Les distances P–C (moyenne de 1,7137(11) Å) sont légèrement plus longues que celles relevées dans le dianion SCS<sup>2-</sup> (moyenne 1,675 Å).<sup>1,3</sup> Les liaisons P–S (moyenne de 1,9986(6) Å) sont identiques à celles du dianion Li<sub>2</sub>SCS (**3**) (en moyenne 2,039 Å).<sup>1</sup> L'angle P–C–P de 126,04(13)° est moins ouvert que celui du dianion (131,4°). Ces variations dans la géométrie du fragment SCS reflètent la présence d'une plus faible hyperconjugaison négative dans le monoanion.



- **Synthèse du dérivé potassique KSCHS (2)**

- **Par réaction de SCH<sub>2</sub>S et un excès d'hydrure de potassium (KH)**

L'addition d'un large excès de KH (> 5 équivalents) à une solution de SCH<sub>2</sub>S dans le THF provoque immédiatement un dégagement d'hydrogène (Schéma 2). La réaction est totale après quatre heures à la température ambiante. Après filtration et évaporation de la solution, le produit **2**, non solvaté, est isolé sous la forme d'une poudre jaune pâle, presque incolore, avec un rendement de 73%. Le composé **2** est stable en solution dans le THF et est insoluble dans le toluène et l'éther diéthylique.



**Schéma 2**

Le contrôle de la réaction par RMN montre la formation unique du monoanion caractérisé en RMN <sup>1</sup>H par un triplet à 1,38 ppm (*J* = 2,2 Hz) correspondant à l'atome d'hydrogène du carbone central, et deux signaux pour les hydrogènes des groupes phényle (*o*- et *m*- *p*-) et, en RMN <sup>31</sup>P, par la présence d'un singulet à 38,6 ppm. Il est à noter que l'excès de KH n'entraîne pas la formation du dianion K<sub>2</sub>SCS (**4**). Si le mélange est chauffé à 50 °C, l'apparition de signaux très larges non attribués est observée en RMN <sup>1</sup>H dans la zone 7-9 ppm.

- **Par réaction de SCH<sub>2</sub>S et un équivalent de benzyle potassium (KCH<sub>2</sub>Ph)**

Une autre voie de synthèse du monoanion KSCHS (**2**) consiste à faire réagir un équivalent de KCH<sub>2</sub>Ph avec SCH<sub>2</sub>S en solution dans le THF. La réaction est totale après 10 minutes sous agitation (Schéma 3) et les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P indiquent la formation unique de **2**. Cette préparation propre et rapide permet d'éviter l'étape de filtration de la solution car le seul sous-produit est le toluène.

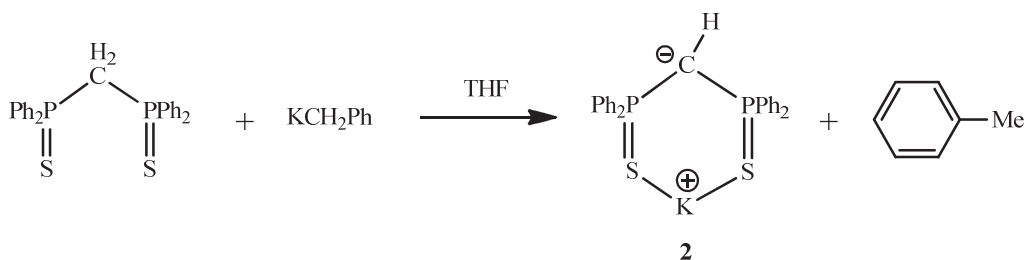
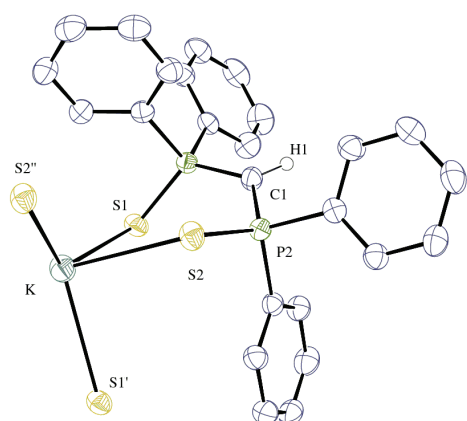


Schéma 3

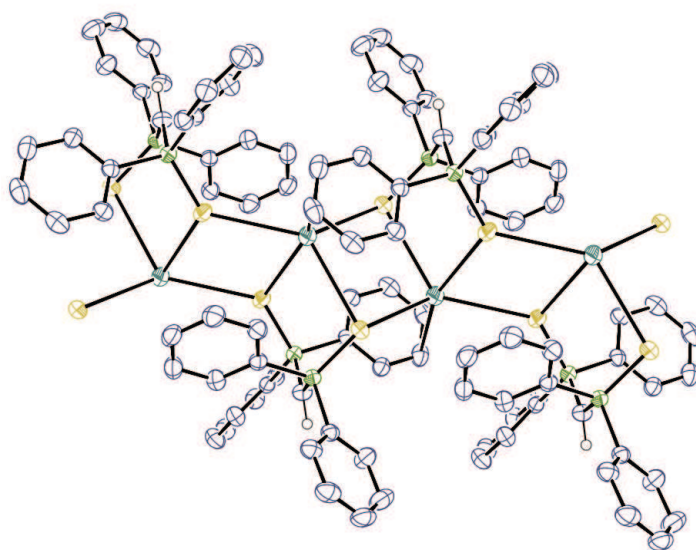
Le solvant a une grande influence sur la cinétique de formation de **2**. A la température ambiante, la réaction est beaucoup plus lente dans le toluène (15 heures) et dans l'éther diéthylique (~12 heures), solvants dans lesquels **2** précipite, au contraire de LiSCHS (**1**). La nature du cation ( $\text{Li}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) associé à l'anion  $\text{SCHS}^-$  modifie donc considérablement la solubilité de ces espèces. Le rendement des préparations de **2** dans ces solvants (~70%) est toutefois du même ordre de grandeur que celui dans le THF. La synthèse dans le THF est donc la voie la plus appropriée, d'autant que **2** est obtenu complètement désolvaté.

Des cristaux quasi-incolores du polymère de KSCHS (**2**) ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **2** dans le THF. Une vue de l'unité asymétrique est montrée sur la Figure 2a, et les distances et angles indiquées dans le Tableau 2. L'atome de potassium est coordonné aux deux atomes de soufre S(1) et S(2) du ligand SCHS et aussi aux atomes S(1) et S(2) de deux unités KSCHS voisines, conduisant ainsi à la formation d'un polymère de coordination mono dimensionnel dans lequel les fragments  $\text{K}_2\text{S}(1)_2$  et  $\text{K}_2\text{S}(2)_2$  sont presque orthogonaux, formant un angle dièdre de  $82,02(1)^\circ$  (Figure 2b). L'atome de potassium n'est pas dans un environnement tétraédrique car il est aussi en contact avec l'atome de carbone C(22) d'un des noyaux phényle du groupe  $\text{P}(2)\text{Ph}_2$  ( $\text{K}-\text{C}(22) = 3,326(16)$  Å). Les distances moyennes P–C (1,713 Å) et P–S (1,9927 Å) sont identiques à celles observées dans **1**.



**Figure 2 :** a) Vue ORTEP de l'unité asymétrique du composé KSCHS (2). b) Vue ORTEP d'un fragment du polymère KSCHS (2). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène, à l'exception de celui porté par le carbone central du ligand SCHS, ont été omis. codes de symétrie : ' = 1 - x, 1 - y, 1 - z ; '' = 1 - x, -y, 1 - z.

a)



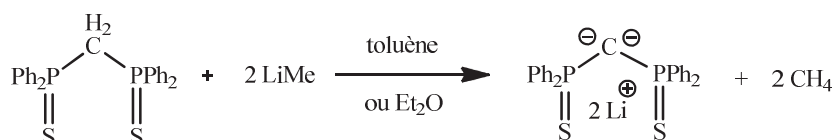
b)

**Tableau 2 :** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le composé KSCHS (2).

2			
K-S(1)	3,1862(5)	S(1)-K-S(2)	81,343(12)
K-S(2)	3,2317(5)	P(1)-S(1)-K	103,610(19)
P(1)-S(1)	2,0003(5)	P(2)-S(2)-K	114,832(19)
P(2)-S(2)	1,9852(5)	C(1)-P(1)-S(1)	120,04(5)
P(1)-C(1)	1,7155(13)	C(1)-P(2)-S(2)	117,00(5)
P(2)-C(1)	1,7105(14)	P(1)-C(1)-P(2)	123,84(8)
C(1)-H(1)	0,99	P(1)-C(1)-H(1)	116
		P(2)-C(1)-H(1)	119

- **Synthèse du composé Li<sub>2</sub>SCS (3)**

Le procédé décrit par P. Le Floch *et al.* indique que la molécule SCH<sub>2</sub>S est déprotonée dans l'éther diéthylique par deux équivalents de méthyllithium et est transformée en dianion SCS<sup>2-</sup> après 3 heures à la température ambiante (Schéma 4).<sup>1</sup> Le composé peu soluble dans l'éther est isolé après évaporation du solvant sous la forme d'une poudre jaune de formule Li<sub>2</sub>SCS(Et<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub>. Cette réaction est plus lente dans le toluène (8 heures) et nécessite des dégazages réguliers sous vide pour éliminer le méthane libéré et favoriser la formation du dianion géminé. Le spectre de RMN <sup>31</sup>P de ce dianion dans le toluène ou l'éther présente un singulet à 23,4 ppm. Le composé **3** peut être conservé en solution dans le toluène mais se dégrade lorsque la solution est trop concentrée ou lorsqu'on veut isoler le produit à l'état solide.



**Schéma 4**

La réaction de MeLi ou d'une autre base forte telle que LiCH<sub>2</sub>TMS avec SCH<sub>2</sub>S en solution dans le THF ne permet pas d'isoler le dianion car celui-ci se décompose rapidement pour donner le monoanion LiSCHS (**1**) et des produits de dégradation non caractérisés. Il est à noter que l'emploi des dianions azotés (NCN<sup>R</sup>)<sup>2-</sup> (R = Me<sub>3</sub>Si, aryle) est beaucoup plus facile du fait de leur stabilité considérablement plus grande dans le THF.

- **Synthèse des composés K<sub>2</sub>SCS (4) et K<sub>2</sub>[C(PhPS)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] (5)**

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H montrent que l'addition de deux équivalents de KCH<sub>2</sub>Ph à une solution de SCH<sub>2</sub>S dans le THF conduit en quelques minutes à la formation des composés monoanionique KSCHS (**2**) (minoritaire) et dianionique K<sub>2</sub>SCS (**4**) (majoritaire) (Schéma 5). La réaction n'est pas totale et les deux produits possèdent la même solubilité, rendant difficile la purification de K<sub>2</sub>SCS (**4**). Le spectre de RMN <sup>1</sup>H de **4** présente deux multiplets à 8,12 ppm pour les hydrogènes en position *ortho*- des phényles et 6,87 ppm pour ceux en *méta*- et *para*-.

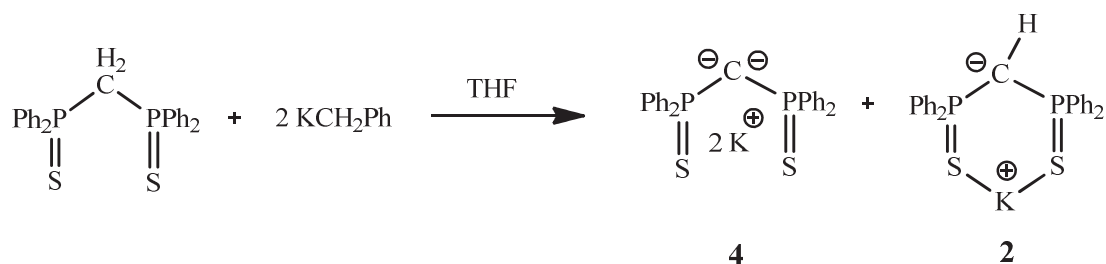


Schéma 5

Après 15 heures à  $20^\circ\text{C}$ , le dianion 4 s'est transformé en nouveau produit  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (5) résultant d'une réaction de cyclisation intramoléculaire (Schéma 6).

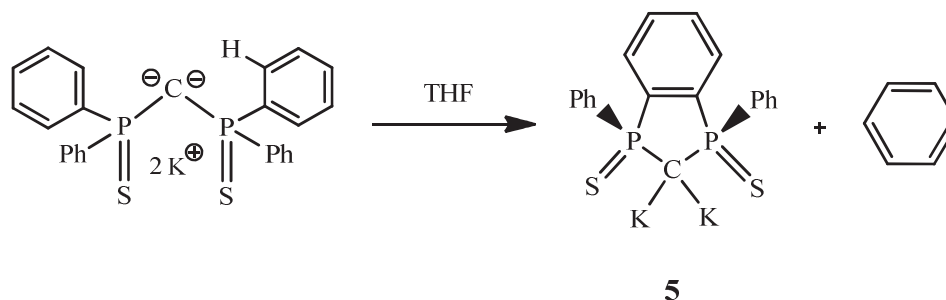
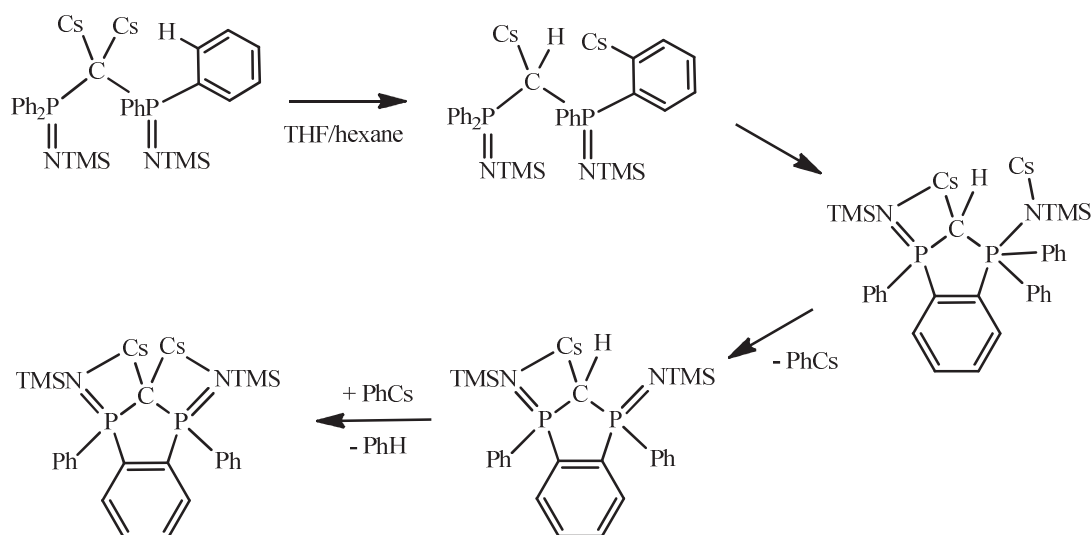


Schéma 6

Un réarrangement similaire de l'analogue azoté  $\text{Cs}_2\text{NCN}^{\text{TMS}}$  en dérivé  $\text{Cs}_2[\text{C}(\text{PhP}=\text{NTMS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  a déjà été observé, mais avec un temps de réaction beaucoup plus long (2 mois et demi) et un faible rendement.<sup>4</sup> Le comportement particulier de ce sel de césium, alors que les analogues  $\text{M}_2\text{NCN}^{\text{TMS}}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ ) sont stables, montre l'influence du contre-ion sur la stabilité du dianion. Un mécanisme a été proposé (Schéma 7) pour expliquer cette transformation, faisant intervenir dans une première étape l'orthométallation d'un groupe phényle, une réaction observée auparavant lors de la décomposition thermique des complexes  $[\text{Pt}(\text{NCN}^{\text{TMS}})(\eta^4\text{-cod})]$ <sup>5</sup> et  $[\text{Ru}(\text{SCS})(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>6</sup>

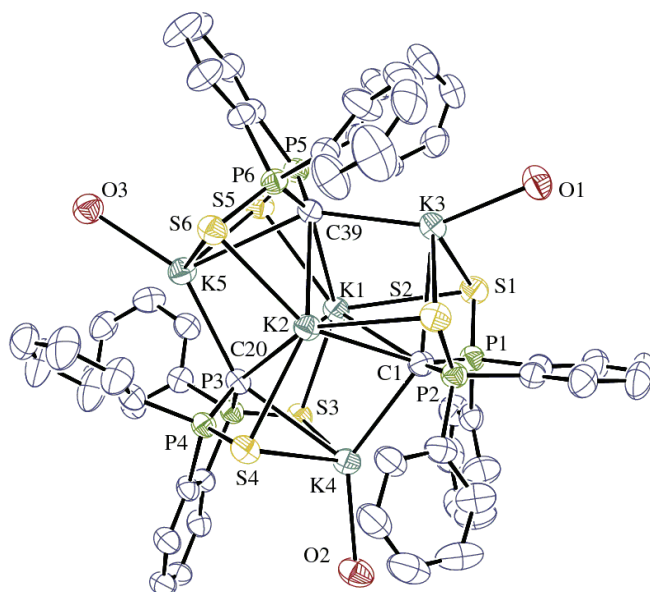


**Schéma 7**

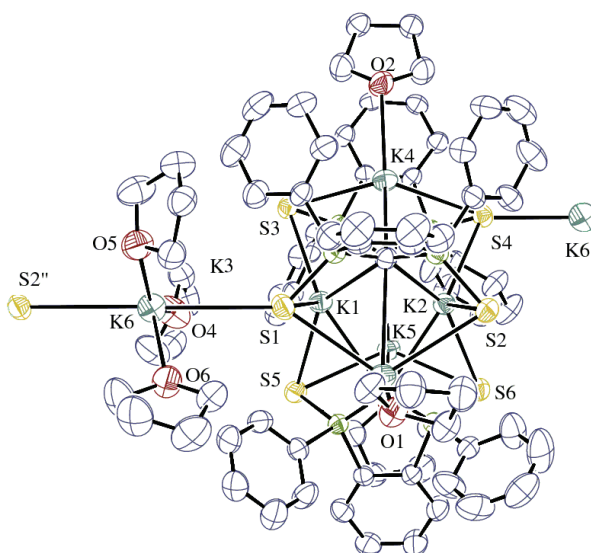
Le composé **5** a été isolé avec un bon rendement en traitant SCH<sub>2</sub>S par trois équivalents de benzyle potassium dans le THF. Après filtration, le produit est obtenu sous la forme de cristaux jaune foncé après diffusion lente de pentane dans la solution concentrée. Le rendement total en cristaux est de 72%. Le rôle du troisième équivalent de KCH<sub>2</sub>Ph est d'accélérer la déprotonation du monoanion KSCHS (**2**) en dianion K<sub>2</sub>SCS (**4**). Le spectre de RMN <sup>1</sup>H de **5** comporte trois multiplets à 7,78 ppm (*o*-Ph), 7,43 (*p*-Ph) et 6,99 ppm (*m*-Ph et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Le composé **5** cristallise sous la forme d'un cluster hexanucléaire [(μ-K(THF))<sub>3</sub>(μ-K(THF))<sub>3</sub>(μ-K)<sub>2</sub>{C(PhP=S)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>. Deux vues ORTEP sont présentées sur les Figures 3a et 3b tandis que les distances et angles sont donnés dans le Tableau 3. L'unité asymétrique de la structure correspond à une unité hexanucléaire. Les cations K(1) à K(5) et les trois ligands qui les pontent forment un ensemble possédant un axe de pseudo-symétrie ternaire contenant les ions K(1) et K(2), et un plan de pseudo-symétrie perpendiculaire à cet axe, contenant les ions K(3), K(4) et K(5). K(1) et K(2) sont chacun liés à trois atomes de soufre provenant des trois ligands, avec une longueur de liaison moyenne de 3,26(9) Å, alors que K(3), K(4) et K(5) sont liés chacun aux deux atomes de soufre d'un même ligand, avec une longueur de liaison moyenne de 3,31 Å, et à une molécule de THF. Tous les atomes de soufre pontent donc deux ions potassium dans cette unité. Tous ces atomes de potassium présentent par ailleurs deux (K(3), K(4) et K(5)) ou trois (K(1) et K(2)) contacts courts avec les atomes de carbone C(1), C(20) et C(39) (distances comprises entre 2,907(5) et 3,412(5) Å). Le cation K(6) est quant à lui lié à l'atome S(1) et à l'atome S(2) d'une unité voisine selon l'axe *a*, de

façon assez asymétrique, avec un angle S(1)–K(6)–S(2') de 165,59(6)°. Trois molécules de THF complètent sa sphère de coordination dans un plan approximativement perpendiculaire à l'axe S(1)–S(2'), le polyèdre de coordination étant donc une bipyramide à base triangulaire très déformée. Un polymère de coordination mono-dimensionnel parallèle à l'axe *a* est ainsi formé, qui contient des motifs K<sub>5</sub> reliés l'un à l'autre par le cation pontant K(6) et décentrés par rapport à l'axe de la chaîne.



(a)



(b)

**Figure 3:** Vues ORTEP du composé  $[(\mu\text{-K}(\text{THF})_3)(\mu\text{-K}(\text{THF}))_3(\mu\text{-K})_2\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{P}(=\text{S})\text{Ph})_2\}_3]$  (5). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone des ligands THF (Figure 3a) ont été omis. Codes de symétrie ' =  $x+1, y, z$  ; '' =  $x-1, y, z$ .

**Tableau 3 :** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le composé  $[(\mu\text{-K(THF)}_3)(\mu\text{-K(THF)})_3(\mu\text{-K})_2\{\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)(\text{P}(=\text{S})\text{Ph})_2\}_3]$  (5), code de symétrie ' = x - 1, y, z.

5

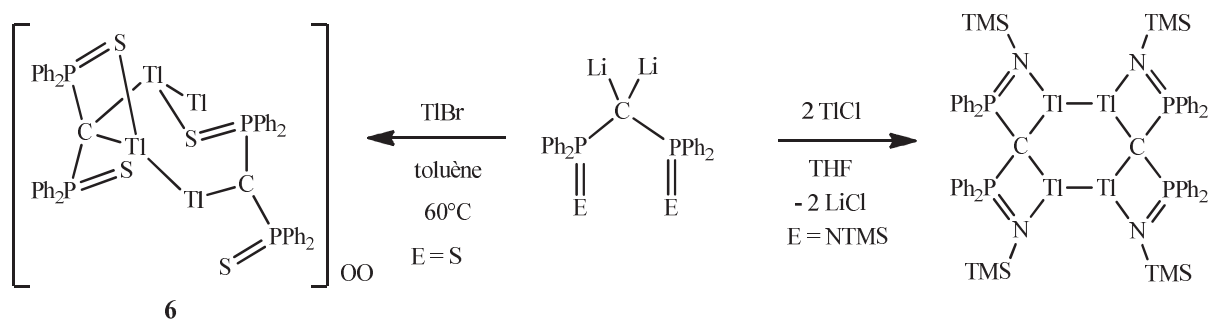
K(1)–C(20)	3,084(5)	K(3)–S(1)	3,2667(19)	K(6)–O(6)	2,669(4)
K(1)–C(39)	3,144(5)	K(3)–S(2)	3,3320(18)	K(6)–S(2')	3,3565(19)
K(1)–C(1)	3,195(5)	K(4)–O(2)	2,722(4)	K(6)–S(1)	3,510(2)
K(1)–S(3)	3,2402(17)	K(4)–C(1)	2,995(5)	S(1)–P(1)	2,0200(19)
K(1)–S(5)	3,2892(18)	K(4)–C(20)	3,212(5)	S(2)–P(2)	2,0298(19)
K(1)–S(1)	3,3795(18)	K(4)–S(3)	3,3686(18)	S(3)–P(3)	2,0064(17)
K(2)–C(39)	3,031(5)	K(4)–S(4)	3,3906(18)	S(4)–P(4)	2,0092(18)
K(2)–C(1)	3,037(5)	K(5)–O(3)	2,716(4)	S(5)–P(5)	2,0148(18)
K(2)–S(4)	3,1356(17)	K(5)–C(20)	2,952(5)	S(6)–P(6)	2,0141(18)
K(2)–C(20)	3,145(5)	K(5)–S(5)	3,2566(18)	C(1)–P(1)	1,690(5)
K(2)–S(6)	3,1873(18)	K(5)–S(6)	3,2572(18)	C(1)–P(2)	1,694(5)
K(2)–S(2)	3,3462(17)	K(5)–C(69)	3,374(7)	C(20)–P(3)	1,703(5)
K(3)–O(1)	2,689(4)	K(5)–C(39)	3,412(5)	C(20)–P(4)	1,699(5)
K(3)–C(39)	2,907(5)	K(6)–O(4)	2,665(5)	C(39)–P(5)	1,696(5)
K(3)–C(1)	3,231(5)	K(6)–O(5)	2,669(5)	C(39)–P(6)	1,691(5)
P(1)–C(1)–P(2)	107,9(3)	P(5)–C(39)–P(6)	106,1(3)	P(3)–C(20)–P(4)	106,9(3)

Ce dianion géminé, bien qu'intéressant en tant que nouveau ligand carbénique, n'a pas encore fait l'objet d'études de complexation vis-à-vis de l'uranium ou tout autre ion métallique.



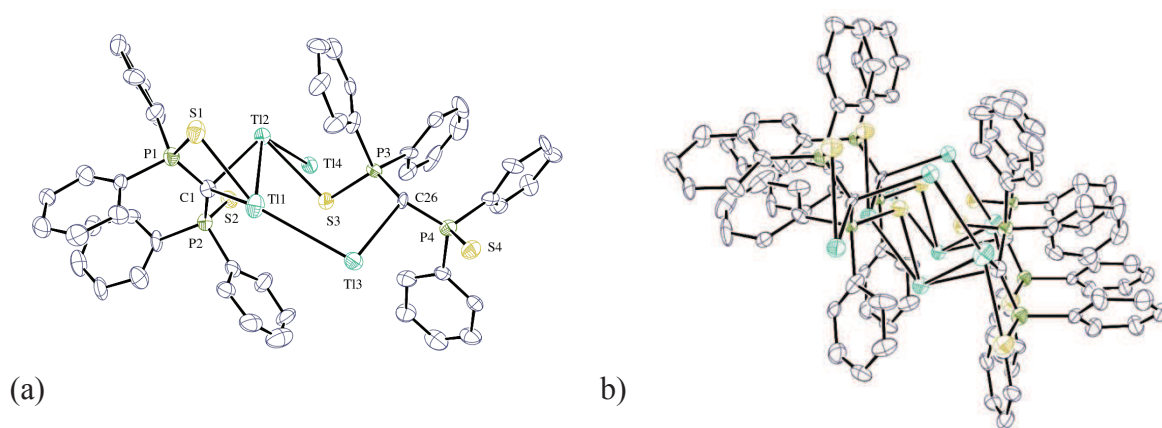
- **Synthèse du composé  $\text{Tl}_2\text{SCS}$  (6)**

La formation des espèces stables  $\text{Ti}_2\text{NCN}^{\text{R}}$  et  $\text{Ti}_2\text{SCS}$  (**6**) semblait peu probable car on pouvait s'attendre à ce que le dianion  $(\text{NCN}^{\text{R}})^{2-}$  ou  $\text{SCS}^{2-}$  soit oxydé par  $\text{Ti}^+$ . C'est pourquoi la caractérisation récente de  $\text{Ti}_4(\text{NCN}^{\text{TMS}})_2$ , préparé par échange cationique entre  $\text{Li}_2\text{NCN}^{\text{TMS}}$  et  $\text{TiCl}$  dans le THF et isolé à l'état solide, fut une surprise qui justifia des études de DFT pour comprendre la nature de l'interaction  $\text{Ti}-\text{C}$  (Schéma 8).<sup>7</sup>



### Schéma 8

Ces composés du thallium présentent un intérêt en synthèse. Ils peuvent favoriser les réactions de transmétallation avec la libération de sels TlX (X = halogène) très peu solubles dans les solvants organiques et éviter aussi la formation d'espèces anioniques de type « ate », courantes avec les métaux f, du fait de la rétention des sels sur le centre métallique. Pour préparer l'analogue soufré  $\text{Tl}_2\text{SCS}$  (**6**), nous pouvions envisager la réaction de  $\text{TlCp}$  avec  $\text{SCH}_2\text{S}$ . Cependant,  $\text{TlCp}$  n'étant pas le meilleur candidat pour réaliser des déprotonations et n'étant pas le plus simple à préparer, nous nous sommes orientés vers une réaction d'échange entre le bromure de thallium(I)  $\text{TlBr}$  (commercial) et le dianion  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans le toluène. Aucune réaction ne fut observée à la température ambiante, tandis qu'après 15 heures à 60 °C, une faible quantité de cristaux jaunes de  $(\text{Tl}_4(\text{SCS})_2)_\infty$  (**6**) ont pu être récupérés au sein d'une poudre insoluble marron provenant de la dégradation du dianion. La structure de ce composé a été déterminée par diffraction des rayons X. Le faible rendement de cette réaction semblant conduire à la formation de nombreux sous-produits ne rend pas cette synthèse opérationnelle.



**Figure 4 :** Vues ORTEP du composé  $(\text{Tl}_4(\text{SCS})_2)_\infty$ . Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. (a) Vue de l'unité dimérique ; (b) Vue partielle de l'enchaînement polymérique. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

**Tableau 4 :** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le composé  $(\text{Tl}_4(\text{SCS})_2)_\infty$  (6).

**6**

Tl(1)–C(1)	2,487(13)	P(1)–S(1)	2,027(6)
Tl(1)–S(1)	2,952(4)	P(2)–S(2)	2,034(5)
Tl(1)–Tl(3)	3,5019(9)	P(3)–S(3)	2,009(5)
Tl(1)–Tl(2)	3,6558(9)	P(4)–S(4)	2,022(5)
Tl(1)–C(2)	2,648(15)	P(1)–C(1)	1,694(15)
Tl(2)–S(3)	3,010(4)	P(2)–C(1)	1,720(15)
Tl(2)–S(2)	3,149(4)	P(3)–C(26)	1,795(15)
Tl(2)–Tl(4)	3,5317(8)	P(4)–C(26)	1,681(13)
Tl(3)–C(26)	2,541(14)		
C(1)–Tl(1)–S(1)	66,5(3)	C(26)–P(4)–S(4)	106,2(5)
C(1)–Tl(2)–S(3)	86,6(3)	P(1)–C(1)–P(2)	131,5(9)
C(1)–Tl(2)–S(2)	64,5(3)	P(1)–C(1)–Tl(1)	101,7(6)
S(3)–Tl(2)–S(2)	83,47(10)	P(2)–C(1)–Tl(1)	119,6(7)
P(1)–S(1)–Tl(1)	80,10(18)	P(1)–C(1)–Tl(2)	102,5(7)
P(2)–S(2)–Tl(2)	79,69(16)	P(2)–C(1)–Tl(2)	101,3(6)
P(3)–S(3)–Tl(2)	104,08(18)	Tl(1)–C(1)–Tl(2)	90,7(4)
C(1)–P(1)–S(1)	107,5(5)	P(4)–C(26)–P(3)	126,9(8)
C(1)–P(2)–S(2)	112,3(5)	P(4)–C(26)–Tl(3)	100,5(7)
C(26)–P(3)–S(3)	112,9(5)	P(3)–C(26)–Tl(3)	108,6(6)

La structure cristalline de  $\text{Tl}_2\text{SCS}$  (**6**) est représentée sur la Figure 4 et les distances et angles sont indiqués dans le Tableau 4. Le polymère mono dimensionnel  $(\text{Tl}_4(\text{SCS})_2)_n$  de structure colonnaire résulte de la répétition du motif dimérique  $\text{Tl}_4(\text{SCS})_2$  présentant un cœur cyclique composé de sept atomes ( $\text{Tl}_3\text{SPC}_2$ ) avec des interactions  $\text{Tl} \cdots \text{Tl}$ .<sup>8</sup> Dans le dimère  $\text{Tl}_4(\text{SCS})_2$ , les enchaînements SPCPS des deux dianions ne sont pas plans, et l'un des deux fragments  $\text{Tl}_2$  relie de façon  $\mu$ -1,2 les deux dianions  $\text{SCS}^{2-}$  du dimère de base en coordonnant respectivement un atome de carbone, et un atome de carbone et de soufre. Le second groupe  $\text{Tl}_2$  est de type  $\mu$ -1,1 faisant le lien entre deux entités dimériques  $\text{Tl}_4(\text{SCS})_2$  distinctes. L'un de ces ions  $\text{Tl}^+$ , inclus dans un cycle  $\text{Tl}_3\text{SPC}_2$  est coordonné à chacun des deux dianions  $\text{SCS}^{2-}$  par un atome de carbone ou un atome de soufre, respectivement, tandis que le second ion  $\text{Tl}^+$  exocyclique est coordonné à un atome de soufre et de carbone d'un même fragment  $\text{SCS}$  d'un second dimère. Les distances  $\text{Tl} \cdots \text{Tl}$  de 3,532(1) Å et 3,502(1) Å sont proches de celle reportée par Cavell dans  $\text{Tl}_4(\text{NCN}^{\text{TMS}})_2$  (3,4828(3) Å).<sup>7</sup> L'interaction  $\text{Tl} \cdots \text{Tl}$  varie de 3,3877(18) à 3,5394(19) Å dans  $[\text{tBuN}\}_2\text{B(Ph)}]\text{Tl}_2$ <sup>8</sup> et est égale à 3,60027(6) Å dans le complexe  $[\text{Au}_2\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4](\text{acétone})$ .<sup>9</sup> Les deux distances  $\text{Tl}-\text{C}$  intracycliques [2,541(14) et 2,487(13) Å] sont plus courtes que la liaison exocyclique  $\text{Tl}(4)-\text{C}(26)$  égale à 2,615(14) Å. Ces distances sont très hétérogènes dans  $\text{Tl}_4(\text{NCN}^{\text{TMS}})_2$  (2,415(2) et 2,635(2) Å), soulignant que l'un des deux atomes de thallium interagit plus fortement avec le carbone PCP que l'autre. Les distances  $\text{Tl}-\text{S}$  varient de 0,1 Å. L'arrangement du polymère suggère néanmoins l'existence d'une interaction  $\text{Tl}(3) \cdots \text{S}(2)$  entre deux fragments dimériques. Cette interaction est plus longue que les précédentes atteignant 3,115(4) Å. Les angles  $\text{P}(1)-\text{C}(1)-\text{P}(2)$  et  $\text{Tl}(1)-\text{C}(1)-\text{Tl}(2)$  (respectivement 131,5(9)° et 90,7(4)°) sont sensiblement les mêmes que ceux relevés dans  $\text{Tl}_2\text{NCN}^{\text{TMS}}$  (137,70(16)° et 103,15(9)°).

En conclusion, les composés monoanioniques  $\text{M}(\text{SCHS})$  ( $\text{M} = \text{Li}$  et  $\text{K}$ ) ont été isolés avec de bons rendements et caractérisés par leurs structures cristallines, et la synthèse dans le toluène des composés dianioniques géminés  $\text{M}_2\text{SCS}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Tl}$ ) a été développée, apportant des informations sur la solubilité et la stabilité de ces dianions. Bien que le composé  $\text{K}_2\text{SCS}$  (**4**) n'ait pu être isolé, son comportement différent de celui du dérivé lithien dans le THF a été mis en évidence avec sa transformation vers le produit de cyclisation  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**) qui a été isolé et caractérisé. Ces résultats seront utiles pour la synthèse des complexes carbéniques de l'uranium.

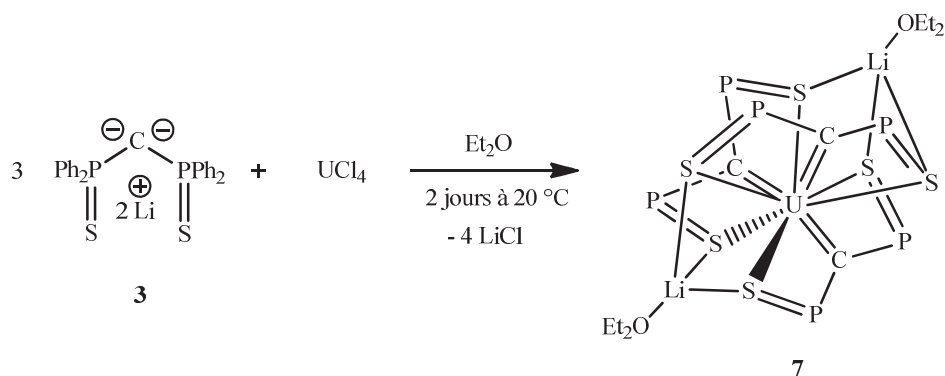
## B. Synthèse et caractérisation des complexes mono-, bis- et tris-carbéniques de l'uranium(IV)

Les complexes de type carbénique sont rares avec les éléments f [voir Chapitre I]. Nous nous sommes particulièrement attachés à synthétiser des complexes carbéniques de l'uranium car les orbitales 5f de ce métal, par comparaison aux orbitales 4f des lanthanides, sont plus disponibles et peuvent plus facilement interagir avec celles des ligands. Cela laisse envisager des propriétés différentes et uniques de la liaison U=C en offrant ainsi, sur le plan fondamental, un axe de recherche intéressant sur la nature de cette liaison métal–ligand, en termes de structure et réactivité.

### • Synthèse du complexe tris-carbénique de l'uranium(IV) $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$ (**7**)

Le complexe tris-carbénique de l'uranium(IV)  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) a été synthétisé et caractérisé pour la première fois par Thérèse Arliguie au laboratoire. Ce composé a été obtenu par addition de trois équivalents du dianion  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) au complexe  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$  en solution dans l'éther diéthylique.<sup>10</sup> Cependant,  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$  est un précurseur cher et difficile à obtenir, étant synthétisé avec de faibles rendements selon une préparation délicate.<sup>11</sup> De ce fait, nous nous sommes orientés vers l'utilisation du précurseur  $\text{UCl}_4$ , le plus courant dans la chimie de l'uranium(IV). Celui-ci avait été précédemment considéré pour accéder aux complexes carbéniques, mais sans résultats significatifs.<sup>10</sup>

Le traitement de  $\text{UCl}_4$  par trois équivalents du composé  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans l'éther diéthylique pendant 48 heures livre le complexe **7**, soluble, avec un bon rendement de 84% (Schéma 9).<sup>12</sup> Cette réaction est plus lente que celle avec  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$ , car  $\text{UCl}_4$  est très peu soluble dans le toluène et l'éther, qui sont les seuls solvants dans lesquels le dianion  $\text{SCS}^{2-}$  est stable. Néanmoins, elle permet d'isoler le produit, à l'échelle de grammes, avec un rendement supérieur à celui obtenu à partir de  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$  (59%). Le composé **7**, comme  $[\text{U}(\text{SCS})\text{U}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})]$ , est stable dans le THF, au contraire de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**), soulignant ainsi que l'interaction U=C n'est pas de nature purement ionique.

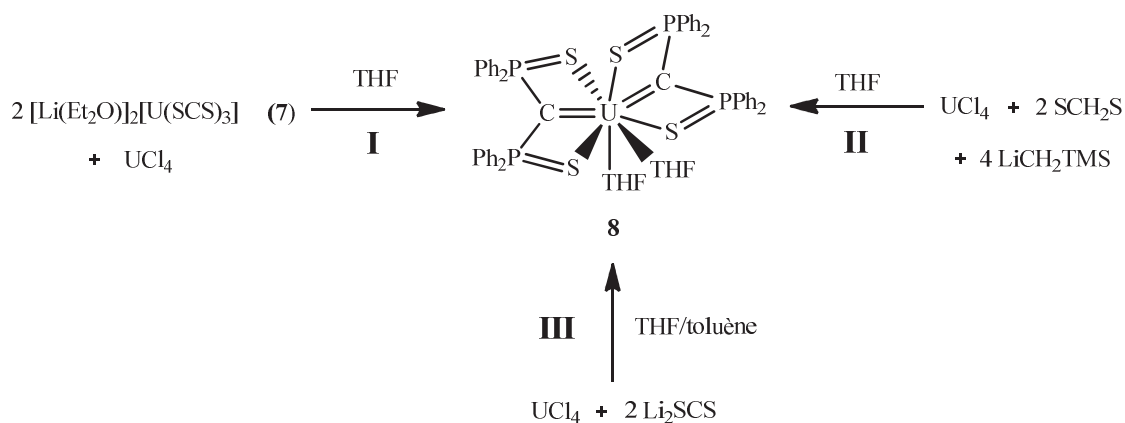


**Schéma 9** : Les phényles sur les atomes de phosphore du complexe 7 ont été omis.

L'addition de un ou deux équivalents de **3** sur  $\text{UCl}_4$  dans le toluène ou l'éther diéthylique ne permet pas de former les complexes mono- et bis-carbéniques correspondants de l'uranium. Après 48 heures à  $25^\circ\text{C}$ , seule la formation du composé tris-carbénique est observée par RMN  $^{31}\text{P}$  et la poudre verte peu soluble de  $\text{UCl}_4$  est toujours visible. Nous verrons par la suite l'intérêt synthétique du complexe tris-carbénique **7** qui permettra, par des réactions de redistribution de ligands, de former proprement les complexes mono- et bis-carbéniques désirés.

- **Synthèse du premier complexe bis-carbénique de l'uranium  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**)**

La préparation du complexe  $[\text{U}(\text{SCS})_2]$  nous intéressait particulièrement, car outre le fait qu'il serait le premier complexe bis-carbénique de l'uranium, il serait aussi un analogue moléculaire de  $\text{UO}_2$  dont la structure *cis* ou *trans* serait intéressante à connaître, et dont la réactivité, notamment en oxydation, pourrait être examinée afin de « remonter » vers des espèces au degré d'oxydation +6, analogues des complexes  $\text{U}(=\text{E})_2\text{X}_n$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{NR}$  ;  $\text{X} =$  halogénure, OTf) dont la synthèse et la réactivité suscitent beaucoup d'intérêt depuis quelques années. Le premier défi consistait à développer des voies d'accès vers ce complexe bis-carbénique qui a pu être isolé selon trois voies distinctes (Schéma 10).



**Schéma 10**

### ○ Redistribution de ligands entre $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$ (**7**) et $\text{UCl}_4$

Dans la chimie de l'uranium, l'échange de ligands dans le THF, notamment entre complexes neutres, constitue une voie de synthèse efficace et souvent quantitative vers certains produits que l'on ne peut obtenir par des réactions de substitution d'halogénures.<sup>13</sup> La voie de synthèse (**I**) consiste à redistribuer les ligands du complexe tris-carbénique stable dans le THF. Ainsi, la réaction de  $\text{UCl}_4$  et deux équivalents de  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) fournit, après 6 heures à la température ambiante, le complexe bis-carbénique de l'uranium(IV)  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) qui a été isolé de façon quantitative sous la forme d'une poudre orange après extraction dans le toluène (Schéma 10, voie **I**). Comme cela avait été noté lors de la formation de  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$ , avec la caractérisation structurale du complexe trimétallique  $[\text{U}(\text{SCS})_3\{\text{U}(\text{BH}_4)_3\}_2]$ , il est possible que la formation de **8** fasse intervenir un intermédiaire polymétallique issu de l'association de  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) et  $\text{UCl}_4$  et au sein duquel se ferait le transfert du ligand  $\text{SCS}^{2-}$ .<sup>10</sup>

L'uranium(IV) étant un ion fortement paramagnétique, les signaux de RMN  $^1\text{H}$  de ses complexes sont souvent très fortement déplacés. Le spectre de  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) dans le THF- $d_8$  montre ainsi un fort déblindage pour les atomes d'hydrogène des groupes phényle qui apparaissent sous l'aspect de trois singulets ( $\delta$  25,72, *o*-Ph ; 12,77, *m*-Ph ; 11,41 ppm, *p*-Ph). Ces déplacements sont plus importants que ceux observés pour les complexes  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)(\text{THF})_2]$  et  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**).<sup>10</sup> Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  présente un unique singulet à -256 ppm montrant l'équivalence chimique des atomes de phosphore des deux ligands SCS. Ce signal est pratiquement deux fois moins blindé que celui du complexe  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$  ( $\delta$  -546 ppm).

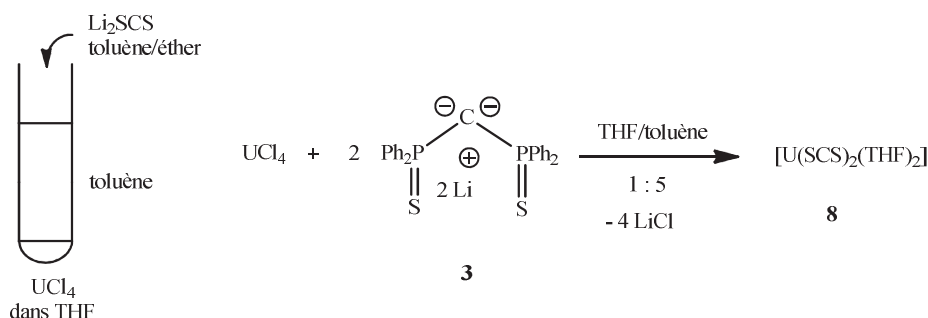
### ○ Addition de $\text{LiCH}_2\text{TMS}$ au mélange de $\text{UCl}_4$ et $\text{SCH}_2\text{S}$

Si la voie (I) nécessite la préparation préalable de  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (7), la voie (II) (Schéma 10), qui consiste à faire réagir *in situ* le mélange de  $\text{UCl}_4$  et  $\text{SCH}_2\text{S}$  avec quatre équivalents du lithien  $\text{RLi}$  dans le THF, est beaucoup plus pratique. Les différentes expériences ont permis de déterminer les meilleures conditions et de montrer qu'il était nécessaire de solubiliser en premier lieu  $\text{UCl}_4$  et les deux équivalents de  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF, puis de rajouter les quatre équivalents solides de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  servant à la déprotonation des deux molécules de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (Schéma 10, voie II). La réaction est totale après 6 heures et mène au produit avec un excellent rendement (~98%) après extraction dans le toluène pour éliminer les sels. Bien que nous ayons vérifié que  $\text{SCH}_2\text{S}$  ne se coordine pas à  $\text{UCl}_4$  dans le THF, l'introduction des réactifs dans des ordres différents mène à des rendements moindres et la formation de sous-produits non identifiés. Nous avons vu que le dianion  $\text{SCS}^{2-}$  n'est pas stable dans le THF et se transforme très rapidement en l'anion  $\text{SCHS}^-$ . Il est donc probable, comme l'a montré récemment l'équipe de T. Hayton,<sup>14</sup> que la réaction s'effectue soit par la formation intermédiaire d'espèces du type  $\text{UR}_4$ ,  $(\text{UR}_5)^-$ , ou  $(\text{UR}_6)^{2-}$  qui réagissent avec  $\text{SCH}_2\text{S}$  et/ou d'espèces du type «  $\text{U}(\text{SCHS})_2\text{R}_2$  » qui évoluent ensuite vers le complexe bis-carbénique correspondant. Nous verrons plus loin que le composé  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (15) se transforme spontanément en  $[\text{U}(\text{SCHS})_2(\text{THF})_2]$  (8) dans le THF.

### ○ Transmétallation entre $\text{Li}_2\text{SCS}$ (3) et $\text{UCl}_4$ dans un mélange THF-toluène

Nous avons vu que l'addition de un ou deux équivalents du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  sur  $\text{UCl}_4$  dans l'éther ou dans un mélange toluène/éther n'induisait pas la formation des composés mono- ou bis-carbénique attendus mais seulement celle du composé  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (7). La formation de 8 dans le THF selon la voie d'accès (III) s'explique par la vitesse de réaction du dianion avec  $\text{UCl}_4$  qui est plus grande que celle de sa protonation. Le très bon rendement (95%) implique des conditions opératoires très strictes. Notamment, sur la solution de  $\text{UCl}_4$  dans un minimum de THF, il faut créer une « zone tampon » de toluène (environ 5 fois plus grande en volume) avant d'ajouter la solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (3) dans l'éther ou le toluène (Schéma 11). Aussitôt après l'addition du réactif, une agitation vigoureuse pendant quelques secondes permet d'obtenir le composé souhaité. Un dépôt blanc de  $\text{LiCl}$  apparaît après quelques minutes et le sel est facilement éliminé du produit en extrayant ce dernier dans le toluène. Il faut toutefois réaliser l'extraction assez rapidement car le complexe perd en

solubilité, vraisemblablement à cause de sa désolvatation, ce qui entraîne une chute du rendement.



**Schéma 11**

Les méthodes **I – III** permettent d'isoler le composé  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) avec d'excellents rendements en utilisant le ligand sous ses différentes formes, neutre ou dianionique.

#### ○ Protonolyse de la liaison uranium-amidure ( $\text{U}-\text{NR}_2$ )

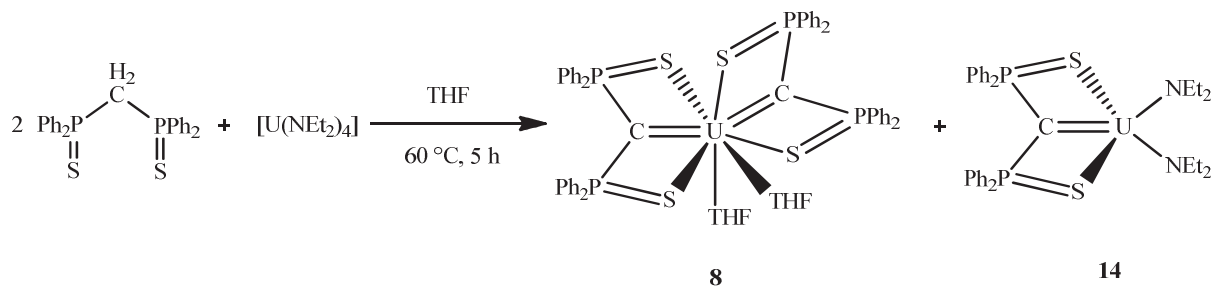
Une quatrième voie permet d'obtenir le complexe bis-carbénique **8** mais sans pouvoir l'isoler. La protonolyse de complexes amidures  $[\text{M}]-\text{NR}_2$  ou alkyles  $[\text{M}]-\text{R}$  par des molécules comportant des atomes d'hydrogène acides est une réaction bien connue notamment avec l'uranium pour former des espèces organométalliques ou des composés cationiques.<sup>15,16</sup> (Schéma 12). Cette voie, par rapport aux précédentes, offre l'avantage de ne pas libérer de sels et de ne fournir que des espèces volatiles facilement éliminables. R. G. Cavell *et al.* ont démontré la faisabilité de cette réaction dans la synthèse de composés carbéniques avec le complexe du samarium(III)  $[\text{Sm}(\text{NCN}^{\text{TMS}})(\text{NCy}_2)(\text{THF})]$ , obtenu en faisant réagir  $[\text{Sm}(\text{NCy}_2)_3(\text{THF})]$  avec  $\text{NCH}_2\text{N}^{\text{TMS}}$ .<sup>17</sup> Au moment où nous avons voulu suivre cette voie, il n'existait pas de complexe alkyle homoleptique de l'uranium(IV).<sup>14</sup> Nous avons donc choisi comme précurseur le complexe tétra-amidure  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_4]$ .



**Schéma 12**

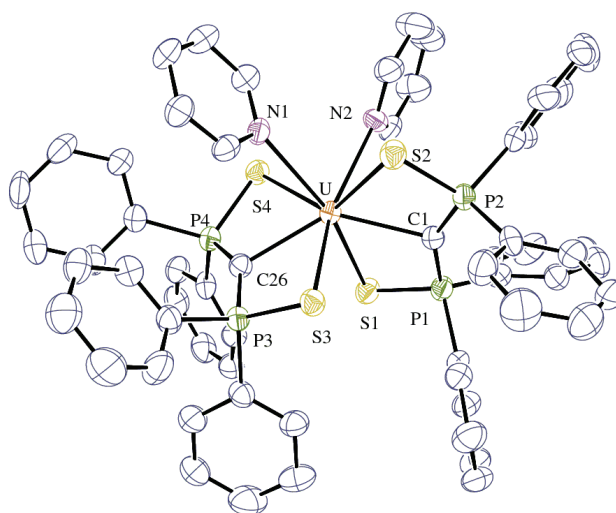


La réaction entre  $[U(NEt_2)_4]$  et deux équivalents de  $SCH_2S$ , dans le THF à 60 °C pendant 5 heures, conduit à un mélange des composés  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) et  $[U(SCS)(NEt_2)_2]$  (**14**) dans un rapport proche de 75 : 25. Ces composés n'ont pu être séparés. La réaction n'est pas totale car l'amine  $HNEt_2$  libérée semble réagir avec  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) pour redonner le dérivé mono-carbénique **14** (Schéma 13).



**Schéma 13**

Les deux ligands THF de  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) sont facilement déplacés par la pyridine pour donner l'adduit  $[U(SCS)_2(py)_2]$  (**9**). Des cristaux orange clair du solvate  $[U(SCS)_2(py)_2] \cdot 1,5py \cdot 0,5THF$  ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **8** dans la pyridine.<sup>12</sup> Une vue de **9** est représentée sur la Figure 5 ; les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 5. L'atome d'uranium octa-coordiné est dans un environnement d'antiprisme carré légèrement déformé, où les bases carrées définies par les atomes N(1)–S(2)–N(2)–S(4) et C(1)–S(1)–C(26)–S(3) (déviations rms de 0,435 Å et 0,511 Å) forment un angle de 2,80(5)°. La droite perpendiculaire à ces deux bases carrées et passant par le métal est un pseudo-axe de symétrie d'ordre 2. Les distances U–C (2,398(7) et 2,391(7) Å) sont intermédiaires entre celles de 2,323(3) Å et 2,47(2) Å (moyenne) dans les complexes  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$  et  $[Li(Et_2O)]_2[U(SCS)_3]$  (**7**), respectivement de coordination sept et neuf. La distance moyenne U–S de 2,91(3) Å peut être comparée à celles de 2,88(2) Å et 3,08(4) Å dans les complexes précités. Le motif U–S–P–C–P–S est plan (déviations rms de 0,081 Å et 0,062 Å). Cette planéité du fragment carbénique, également visible à travers la somme des angles P–C–P et U–C–P atteignant 360°, reflète la donation des deux paires libres du carbone du groupe  $SCS^{2-}$  au centre métallique.



**Figure 5** : Vue ORTEP du complexe  $[U(SCS)_2(py)_2]$  (9). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

**Tableau 5** : Distances (Å) et angles (°) dans les composés  $[U(SCS)_2(py)_2] \cdot 1,5py \cdot 0,5THF$  (9·1,5py·0,5THF) et  $[U(SCS)(CS\{Ph_2PS\}_2)(py)]$  (10)

**9·1,5py·0,5THF**

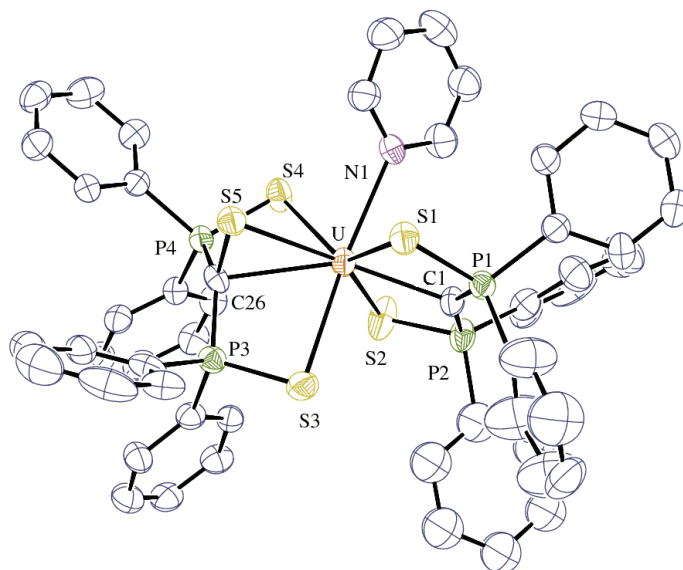
U–C(1)	2,399(7)	P(1)–C(1)	1,658(8)	C(1)–U–S(1)	66,44(18)	P(1)–C(1)–P(2)	147,6(5)
U–C(26)	2,390(8)	P(2)–C(1)	1,680(8)	C(1)–U–S(2)	66,49(19)	P(3)–C(26)–P(4)	146,5(5)
U–S(1)	2,892(2)	P(3)–C(26)	1,681(8)	C(26)–U–S(3)	67,24(19)	U–C(1)–P(1)	106,0(3)
U–S(2)	2,940(2)	P(4)–C(26)	1,663(8)	C(26)–U–S(4)	65,79(19)	U–C(1)–P(2)	106,2(4)
U–S(3)	2,876(2)	P(1)–S(1)	2,015(3)	S(1)–U–S(2)	132,88(6)	U–C(26)–P(3)	106,1(4)
U–S(4)	2,951(2)	P(2)–S(2)	2,019(3)	S(3)–U–S(4)	132,72(6)	U–C(26)–P(4)	107,4(4)
U–N(1)	2,670(7)	P(3)–S(3)	2,031(3)				
U–N(2)	2,683(6)	P(4)–S(4)	2,014(3)				

**10**

U–C(1)	2,374(7)	P(1)–C(1)	1,679(7)	C(1)–U–S(1)	67,92(16)	P(1)–C(1)–P(2)	148,9(5)
U–C(26)	2,636(7)	P(2)–C(1)	1,686(7)	C(1)–U–S(2)	67,79(17)	P(3)–C(26)–P(4)	136,9(4)
U–S(1)	2,8634(18)	P(3)–C(26)	1,744(8)	C(26)–U–S(3)	67,00(17)	U–C(1)–P(1)	105,3(3)
U–S(2)	2,865(2)	P(4)–C(26)	1,753(7)	C(26)–U–S(4)	65,54(16)	U–C(1)–P(2)	105,6(3)
U–S(3)	2,865(2)	P(1)–S(1)	2,025(3)	S(1)–U–S(2)	135,71(6)	U–C(26)–P(3)	98,5(3)
U–S(4)	2,964(2)	P(2)–S(2)	2,027(3)	S(3)–U–S(4)	126,04(6)	U–C(26)–P(4)	100,6(3)
U–S(5)	2,7021(19)	P(3)–S(3)	2,008(3)				
U–N(1)	2,569(6)	P(4)–S(4)	1,999(3)				

Cependant, nous avons trouvé que  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{py})_2]$  (**9**) est sensible thermiquement et se décompose lorsqu'il est chauffé en solution dans la pyridine ou le THF. Lors d'une expérience en tube de RMN, des cristaux orange foncé se sont formés et l'analyse par diffraction des rayons X a révélé la structure du complexe  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{CS}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2)(\text{py})]$  (**10**) qui résulte formellement de l'addition d'un atome de soufre, provenant de la désulfurisation d'une liaison  $\text{P}=\text{S}$ , sur la liaison double  $\text{U}=\text{C}$ .

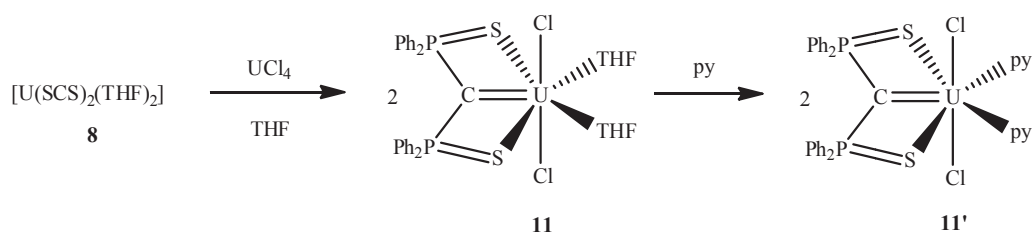
Une vue de **10** est représentée sur la Figure 6 ; les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 5. L'atome d'uranium octa-coordiné est dans un environnement d'antiprisme carré légèrement déformé, où les bases carrées définies par les atomes  $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{S}(2)-\text{S}(4)$  et  $\text{S}(1)-\text{S}(3)-\text{C}(26)-\text{S}(5)$  (déviations rms de 0,33 Å et 0,29 Å) forment un angle de 17,2(2)°. La géométrie du ligand carbène tridentate est plane comme dans les complexes  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$  et  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{py})_2]$  (**9**), avec une distance  $\text{U}-\text{C}(1)$  de 2,374(7) Å. La distance  $\text{U}-\text{C}(26)$  de 2,636(7) Å se trouve à la limite supérieure des longueurs de liaison  $\sigma$   $\text{U}-\text{C}$  (2,4-2,6 Å) des complexes alkyles de l'uranium(IV),<sup>18</sup> et peut être comparée à celle de 2,44(1) Å dans le complexe thio-métallacyclopropane  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SMe})(\text{SCH}_2)]^-$ .<sup>19</sup> La longueur moyenne (2,98(5) Å) des liaisons  $\text{U}-\text{S}$  des groupes  $\text{P}=\text{S}$  est dans la zone de valeurs mesurées dans les complexes avec des ligands thiolates terminaux dont les distances varient de 2,58(1) Å dans  $[\text{U}_3(\text{S})(\text{S}^t\text{Bu})_{10}]^{20}$  à 2,759(3) Å dans  $[\text{NEt}_2\text{H}_2][\text{U}(\text{SPh})_6]$ .<sup>21</sup> Le cycle  $\text{U}-\text{S}(5)-\text{C}(26)$  est sévèrement contraint, comme le montrent les angles  $\text{C}-\text{U}-\text{S}$  and  $\text{U}-\text{S}-\text{C}$  de 39,59(14) et 68,2(2)°, respectivement, qui sont similaires aux angles correspondants de 40,0(3)° and 64,7(3)° dans le fragment  $\text{U}(\text{SCH}_2)$  de  $[\text{U}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{SMe})(\text{SCH}_2)]^-$ ,<sup>19</sup> tandis que les cycles  $\text{U}-\text{S}(3)-\text{P}(3)-\text{C}(26)$  et  $\text{U}-\text{S}(4)-\text{P}(4)-\text{C}(26)$  forment un angle dièdre de 28,29(14)°. Les distances  $\text{P}-\text{C}(1)$  et  $\text{P}-\text{S}$  du ligand SCS, dont les valeurs moyennes sont égales à 1,683(4) et 2,026(1) Å, sont respectivement plus petite de 0,06 Å et plus grande de 0,02 Å que les distances  $\text{P}-\text{C}(26)$  et  $\text{P}-\text{S}$  dans le fragment  $\text{CS}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$ . De telles variations, également constatées entre les longueurs des liaisons  $\text{P}-\text{C}_{\text{central}}$  et  $\text{P}-\text{N}$  des ligands alkyle et carbène dans  $[\text{Ln}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}\{\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PNSiMe}_3)_2\}]$ <sup>22</sup> et  $[\text{Nd}\{\text{C}(\text{Ph}_2\text{PN}^i\text{Pr})_2\}\{\text{CH}(\text{PPh}_2\text{N}^i\text{Pr})_2\}]$ ,<sup>23</sup> reflètent la stabilisation des deux charges anioniques du méthanediyure par hyperconjugaison négative dans les orbitales antiliantes  $\sigma^*$   $\text{P}-\text{N}$ ,  $\text{P}-\text{Ph}$  et  $\text{P}-\text{S}$ .



**Figure 6 :** Vue ORTEP du complexe  $[U(SCS)(CS\{Ph_2PS\}_2)(py)]$  (**10**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

- Synthèse et caractérisation des complexes mono-carbéniques neutre  $[U(SCS)Cl_2(THF)_2]$  (**11**) et anioniques  $[Li(THF)_2][U(SCS)Cl_3(THF)]$  (**12**) et  $[Li(THF)(Et_2O)U(SCS)(\mu-Cl)_3]_2$  (**13**)

Le composé mono-carbénique neutre  $[U(SCS)Cl_2(THF)_2]$  (**11**) n'a pu être synthétisé et isolé que par la voie d'échange de ligands, à partir d'un mélange équimolaire de  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) et  $UCl_4$  dans le THF pendant 6 heures à 25 °C. Après dissolution de **11** dans la pyridine et évaporation du solvant, **11'** est obtenu de façon quantitative sous la forme d'une poudre orangée (Schéma 14).



**Schéma 14**

La synthèse de **11** démontre encore que le transfert du ligand SCS est possible entre espèces neutres de l'uranium dans le THF. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  de **11** montre la présence de trois signaux correspondant aux hydrogènes des groupes phényle ( $\delta$  17,04, *o*-Ph ; 10,87, *m*-Ph ; 9,88 ppm, *p*-Ph) légèrement moins déblindés que ceux de l'homologue  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$  ( $\delta$  20,3 ppm, *o*-Ph ; 11,7 ppm, *m*-Ph ; 10,5 ppm, *p*-Ph).<sup>10</sup> Les atomes de phosphore donnent en RMN  $^{31}\text{P}$  un singulet large à -600 ppm dans la même région que ceux de  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$  (-546 ppm). La protonolyse à 60 °C de  $[\text{U}\{\text{N}(\text{TMS})_2\}_2\text{Cl}_2]$  par  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF conduit à la formation du complexe **11** qui n'a pu être séparé des sous-produits.

La formation de complexes anioniques ou « ates », résultant de la rétention de sel sur le centre métallique lors de réactions de substitution d'ions halogénures ou triflate est fréquente avec les complexes des métaux f.<sup>24</sup> Si le complexe neutre  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**) peut être facilement isolé par réaction de redistribution de ligands entre  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) et  $\text{UCl}_4$  dans le THF, le mélange équimolaire de  $\text{UCl}_4$  dans le THF et du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  dans le toluène conduit en revanche à la formation d'un complexe unique dont le spectre de RMN  $^1\text{H}$  est distinct de celui de **11**. Ce composé est peu soluble dans l'éther ou le toluène, ce qui empêche l'élimination du sel  $\text{LiCl}$  et sa purification, mais a pu être formulé comme étant un complexe carbénique « ate ». En effet, l'addition d'un excès de  $\text{LiCl}$  à une solution de **11** dans le THF provoque le déplacement des signaux RMN du complexe neutre vers ceux du nouveau composé (Schéma 15), qui sont plus déblindés ( $\delta$  21,3, *o*-Ph ; 11,68, *m*-Ph ; 10,55 ppm, *p*-Ph). Cependant, aucun signal n'est détecté en RMN  $^{31}\text{P}$ .

L'obtention, en quelques heures, de cristaux marron-rouge par diffusion lente de pentane dans une solution du composé dans le THF a permis de caractériser ce complexe « ate » par sa structure cristalline. Il s'agit du complexe mono-anionique  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**). Bien que faiblement soluble dans l'éther diéthylique, une tentative de cristallisation dans ce solvant a également permis de caractériser le dimère  $[\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})\text{U}(\text{SCS})(\mu\text{-Cl})_3]_2$  (**13**), résultant d'une agrégation suivant l'élimination de  $\text{LiCl}$ .

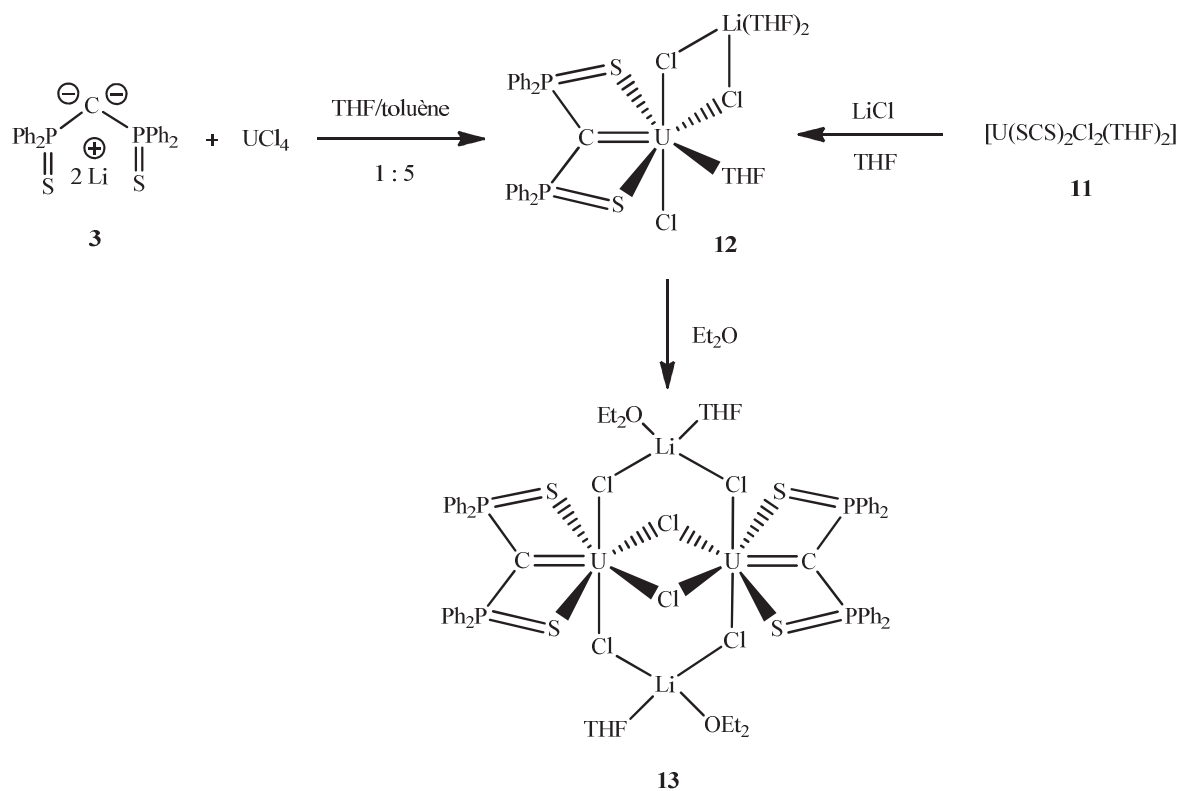
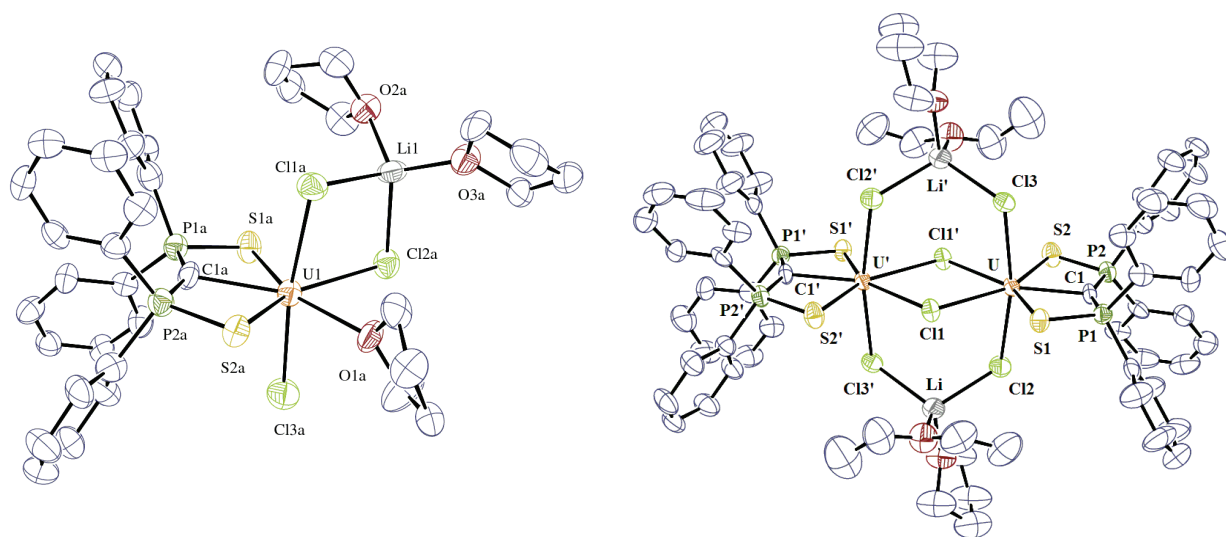


Schéma 15



**Figures 7 et 8 :** Vues ORTEP des complexes  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (12) et  $[\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})\text{U}(\text{SCS})(\mu\text{-Cl})_3]_2$  (13). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis. Code de symétrie ' 1 - x, 2 - y, -z.

Une vue d'une des deux molécules indépendantes et similaires dans le cristal de **12** ainsi qu'une vue de **13** sont présentées dans les Figures 7 et 8, respectivement, et une sélection de distances et angles est donnée dans le Tableau 6. L'environnement de l'uranium dans **12** est une bipyramide pentagonale légèrement déformée où les atomes S, P et C(1) du ligand carbène ainsi que les atomes Cl(2) et O(1) définissent le plan équatorial (déviations rms 0,14-0,15 Å) et où les atomes Cl(1) et Cl(3) sont en position axiale. La planéité du fragment carbénique est démontrée par la somme des angles P–C–P et U–C–P qui est égale à 360°. Les distances moyennes U–C et U–S, 2,349(5) et 2,857(10) Å, respectivement, sont similaires à celles trouvées dans le complexe [U(SCS)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (2,323(3) et 2,88(2) Å).

L'atome d'uranium dans le dimère centrosymétrique **13** se trouve également dans une géométrie de type bipyramide pentagonale avec les atomes S, P et C(1) du ligand carbène ainsi que les atomes de chlore pontant Cl(1) et Cl(1') formant le plan équatorial, et les atomes Cl(2) et Cl(3) en position axiale. Les paramètres structuraux du ligand carbène qui est également tridentate et plan sont très proches de ceux de **12** avec une distance U–C(1) (2,321(6) Å) pratiquement identique. Les longueurs de liaisons Li–Cl, dont les valeurs moyennes atteignent 2,390(10) pour **12** et 2,438 (8) Å pour **13**, sont plus petites que celles mesurées dans les complexes [LiCl(THF)<sub>2</sub>{U(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>25</sup> (moyenne de 2,7(1) Å) et [{Li(TMEDA)}<sub>2</sub>U(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)Cl<sub>4</sub>]<sup>24</sup> (moyenne de 2,49(2) Å), mais sont comparables à celle trouvée dans [LiCl(py)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (2,33 Å).<sup>26</sup>

**Tableau 6 :** Sélection de distances (Å) et angles (°) pour les complexes [Li(THF)<sub>2</sub>][U(SCS)Cl<sub>3</sub>(THF)] (**12**) et [Li(THF)(Et<sub>2</sub>O)U(SCS)(μ-Cl)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**13**).

<b>12</b>			
U(1)–C(1A)	2,344(13)	C(1A)–U(1)–S(1A)	67,7(4)
U(1)–S(1A)	2,868(4)	C(1A)–U(1)–S(2A)	68,4(4)
U(1)–S(2A)	2,865(4)	S(1A)–U(1)–S(2A)	136,02(10)
U(1)–Cl(1A)	2,718(4)	Cl(1A)–U(1)–Cl(2A)	142,4(4)
U(1)–Cl(2A)	2,745(4)	Cl(1A)–U(1)–Cl(3A)	171,95(12)
U(1)–Cl(3A)	2,612(4)	Cl(2A)–U(1)–Cl(3A)	94,24(13)
P(1A)–C(1A)	1,663(15)	O(1A)–U(1)–Cl(2A)	76,6(3)
P(2A)–C(1A)	1,690(15)	U(1)–C(1A)–P(1A)	106,0(7)
P(1A)–S(1A)	2,012(5)	U(1)–C(1A)–P(2A)	105,5(6)
P(2A)–S(2A)	2,026(5)	P(1A)–C(1A)–P(2A)	148,4(9)

### 13

U–C(1)	2,321(6)	C(1)–U–S(1)	69,43(19)
U–S(1)	2,809(2)	C(1)–U–S(2)	68,33(19)
U–S(2)	2,826(2)	S(1)–U–S(2)	137,46(6)
U–Cl(1)	2,8275(18)	Cl(1)–U–Cl(2)	84,29(6)
U–Cl(1')	2,7924(19)	Cl(1)–U–Cl(3)	87,31(6)
U–Cl(2)	2,6737(19)	Cl(2)–U–Cl(3)	167,92(6)
U–Cl(3)	2,6841(19)	Cl(1)–U–Cl(1')	75,76(6)
P(1)–C(1)	1,676(8)	U–C(1)–P(1)	104,9(3)
P(2)–C(1)	1,682(7)	U–C(1)–P(2)	106,0(3)
P(1)–S(1)	2,032(3)	P(1)–C(1)–P(2)	148,5(4)
P(2)–S(2)	2,014(3)		

code de symétrie ' = 1 – x, 2 – y, –z

D'autres voies, semblables à celles présentées dans le Schéma 10, ont été explorées pour synthétiser les complexes mono-carbéniques neutre **11** et anionique **12** mais ce sont révélées inefficaces. Ainsi, la réaction de réarrangement de ligands entre  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) et deux équivalents de  $\text{UCl}_4$  dans le THF mène, après 6 heures à 25 °C, à un mélange des espèces mono-carbéniques « ate » **12** et neutre **11** dans les proportions 2 : 1 (expérience RMN  $^1\text{H}$ ) (Schéma 16). Cette réaction qui fournit quantitativement les deux espèces mono-carbéniques est néanmoins intéressante pour des transformations ultérieures vers un unique composé mono-carbénique.

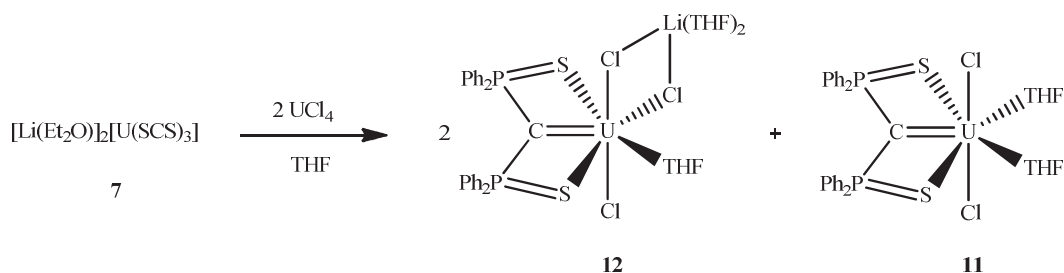


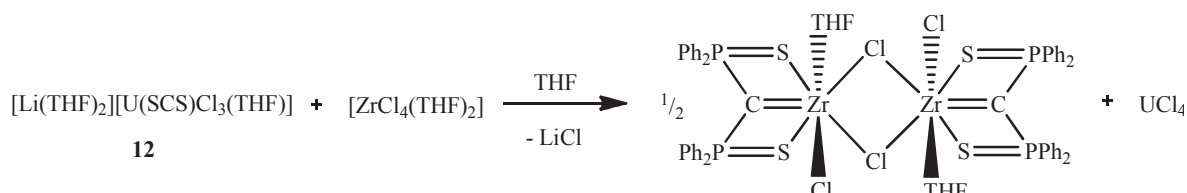
Schéma 16



La voie consistant en l'addition de deux équivalents de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  à un mélange équimolaire de  $\text{UCl}_4$  et  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF n'aboutit pas. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre dans les premières heures les signaux du complexe « ate » **12** en très faible quantité ( $< 10\%$ ) et plusieurs triplets dans la zone 0–3,5 ppm ainsi que des singulets fortement déblindés. Après 8 heures, l'addition supplémentaire de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  entraîne la formation de  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) et de produits non identifiés avec des signaux dans la zone 8–26 ppm.

- **Echange de ligands entre les complexes  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) et  $[\text{ZrCl}_4]$**

Le mélange équimolaire de **12** et  $[\text{ZrCl}_4]$  dans le THF conduit, après 6 heures à 20 °C, à la formation quantitative du composé  $[\text{Zr}(\text{SCS})\text{Cl}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})_2]$ ,<sup>27</sup> résultant du transfert total du ligand SCS de l'uranium vers le zirconium. (Schéma 17). Cette réaction, qui rappelle la formation du ferrocène  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$  à partir du mélange de  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}]$  et  $[\text{FeCl}_2]$ ,<sup>28</sup> suggère que la liaison  $\text{U}-\text{C}(\text{SCS})$  a un caractère covalent moins prononcé que la liaison  $\text{Zr}-\text{C}(\text{SCS})$ . La différence de nature entre ces liaisons sera analysée par les calculs théoriques (DFT) présentés dans le chapitre III.

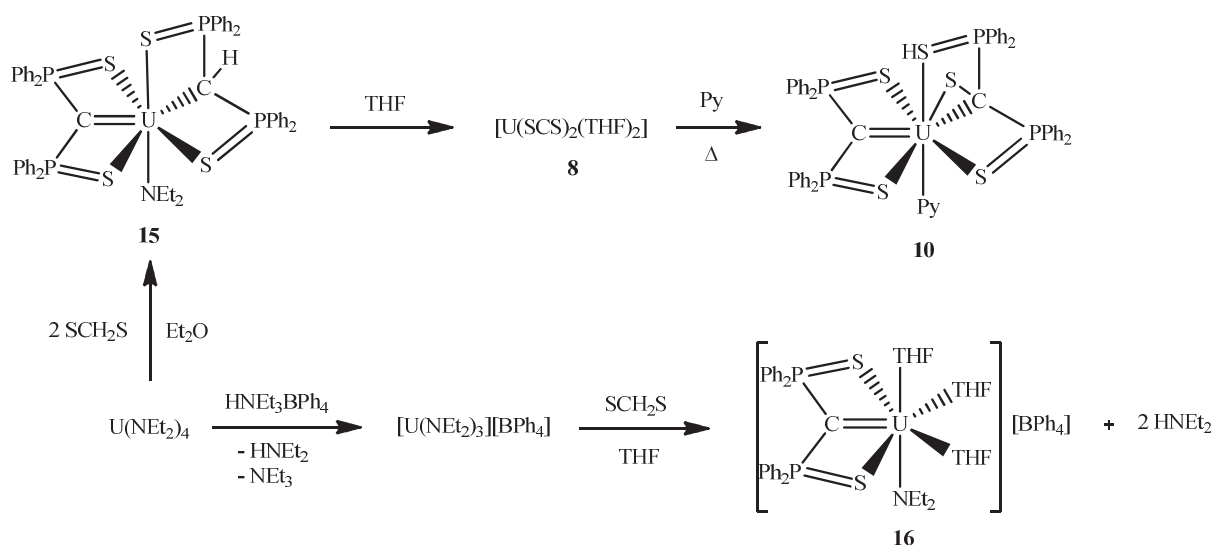


**Schéma 17**

- **Synthèse des complexes mono-carbéniques  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)_2]$  (**14**),  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**) et  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**).**

**Structures cristallines des complexes **15** et  $[\text{Li}(\text{THF})_2\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\mu\text{-O})_2]$  (**17**)**

La synthèse de dérivés amidures ou alkyles  $[\text{U}(\text{SCS})\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{NEt}_2$ , R) pouvait se révéler intéressante pour l'étude de leur réactivité, notamment vis-à-vis des molécules à hydrogènes acides et des petites molécules insaturées telles que CO et  $\text{CO}_2$  qui peuvent réagir à la fois avec les liaisons  $\text{U}-\text{X}$  et  $\text{U}=\text{C}$ .



**Schéma 18**

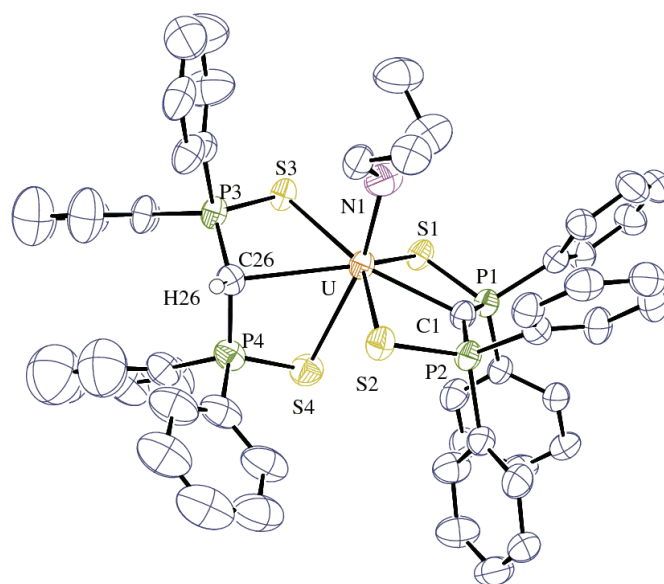
Nous avons vu auparavant que  $U(NEt_2)_4$  réagissait avec deux équivalents de  $SCH_2S$  dans le THF pour donner un mélange des composés  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) et  $[U(SCS)(NEt_2)_2]$  (**14**) dans les proportions 75 : 25 (Schéma 13). Les tentatives pour isoler **14** ont été infructueuses. En particulier, la stoechiométrie 1 : 1 ne conduit pas, dans le benzène à 60 °C, au composé **14** de façon propre. Néanmoins, il faut noter le rôle capital du solvant dans l'évolution de  $U(NEt_2)_4$  vers la formation de complexes mono- et bis-carbéniques. Ainsi, une solution concentrée du mélange 1 : 2 de  $U(NEt_2)_4$  et  $SCH_2S$  dans l'éther diéthylique dépose des cristaux jaune foncé du composé  $[U(SCS)(SCHS)(NEt_2)]$  (**15**) après 48 heures à la température ambiante (Schéma 18) ; après lavage au toluène, le composé **15** est isolé avec un rendement de 85%. De tels complexes mixtes alkyle-carbène sont connus avec les lanthanides.<sup>29,23</sup> Le spectre de RMN  $^1H$  de **15** montre, en plus des signaux correspondant aux groupes phényle, les signaux caractéristiques du ligand  $NEt_2$  à  $\delta$  63,47 (s, 2H,  $CH_2$ ), 45,12 (s, 2H,  $CH_2$ ) et 42,63 (s, 6H,  $CH_3$ ), le proton  $PCHP$  n'étant pas détecté. Le spectre de RMN  $^{31}P\{^1H\}$  dans le THF- $d_8$  montre la présence de deux singulets à  $\delta$  43,17 ( $PCHP$ ) et -495 ppm ( $w_{1/2} = 220$  Hz,  $PCP$ ). Ce complexe **15** n'est pas stable dans le THF et évolue en quelques minutes en dérivé bis-carbénique  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) issu de la déprotonation du ligand  $SCHS$  par le ligand amidure  $NEt_2^-$ . L'amine libre  $HNEt_2$  est détectée facilement par RMN  $^1H$ .

Bien que  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$  soit un précurseur très important en chimie de l'uranium, sa préparation reste délicate et ce composé se conserve mal, ayant tendance à se dégrader au cours du temps pour donner un produit huileux. Ce problème est évité avec le cation  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ , synthétisé au laboratoire,<sup>30</sup> qui est un produit poudreux, d'utilisation facile, et présentant une réactivité exaltée par l'augmentation de l'acidité de Lewis du centre métallique.<sup>31</sup> Au contraire de  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ ,  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  réagit immédiatement à la température ambiante avec  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF pour donner  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) comme seul produit. Ce dernier, isolé quantitativement sous la forme d'une poudre rouge, est le premier complexe carbénique cationique de l'uranium(IV) (Schéma 18). La même réaction dans le toluène, où  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  est peu soluble, conduit à la formation d'un gel dont la composition n'a pu être déterminée.

Les ligands amidure des complexes de l'uranium(IV) présentent souvent en RMN  $^1\text{H}$  des signaux très déblindés. Les signaux des groupements éthyle du composé cationique **16** sont visibles à  $\delta$  137,90 ( $\text{CH}_2$ ) et 53,8 ppm ( $\text{CH}_3$ ) et peuvent être comparés à ceux de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  ( $\delta$  18,46 et 2,11 ppm) et  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**) ( $\delta$  63,47 et 45,12 ppm), tandis que les hydrogènes des groupes phényle du ligand carbénique résonnent à 29, 98, 14,03 et 12,14 ppm. Les signaux des atomes de phosphore sont très peu blindés (singulet à  $\delta$  -122,4) par rapport à ceux des autres complexes mono-carbéniques. Le nombre de ligands THF coordonnés à l'uranium a été déterminé par l'analyse élémentaire et non par RMN  $^1\text{H}$  car le complexe **16** n'est pas soluble ou stable dans d'autres solvants polaires tels que l'acétonitrile ou la pyridine.

D'autres tentatives de synthèse des composés anionique  $[\text{Li}][\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)_3]$  ou neutre  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)_2]$  (**14**) à partir de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ <sup>30</sup> et  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) n'ont pas été concluantes. Lors de l'un de ces essais, des cristaux rouges du complexe  $\mu$ -oxo  $[\text{Li}(\text{THF})_2\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\mu\text{-O})]_2$  (**17**), résultant de la présence accidentelle de traces d'eau, ont été récupérés.

La cristallisation de  $[U(SCS)(SCHS)(NEt_2)]$  (**15**) dans un mélange toluène-pentane donne des cristaux jaune foncé de **15**·toluène. Une vue de **15** est présentée sur la Figure 9 et une sélection de distances et d'angles est reportée dans le Tableau 7. Le complexe adopte une configuration de bipyramide pentagonale déformée où le plan équatorial, défini par les atomes C(1), C(26), S(1), S(2) et S(3), contient également les atomes P(1) et P(2) du ligand carbène plan, et où les atomes N(1) et S(4) occupent les positions axiales, et forment un angle N(1)–U–S(4) de  $167,15(17)^\circ$ . La liaison U–C(26) du ligand alkyle est plus longue, de  $0,42 \text{ \AA}$ , que la liaison U–C(1) du ligand carbène dont la distance ( $2,395(5) \text{ \AA}$ ) est très proche de celles trouvées dans les autres composés  $[U](SCS)$ . Cette différence est comparable aux différences de  $0,54$  et  $0,27 \text{ \AA}$  entre les distances Ln–C des complexes de lanthanides  $[Ln\{C(Ph_2PNSiMe_3)_2\}\{CH(Ph_2PNSiMe_3)_2\}]$  (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Gd)<sup>22</sup> et  $[Nd\{C(Ph_2PN^iPr)_2\}\{CH(PPh_2N^iPr)_2\}]$ ,<sup>23</sup> respectivement. De même que dans ces derniers composés, la moyenne des distances P–S dans le fragment alkyle SCHS est  $2,0035(5) \text{ \AA}$  contre  $2,037(1) \text{ \AA}$  dans le fragment carbène SCS, et les distances P–C(1) sont plus courtes dans le fragment méthanediyure que les distances P–C(26) dans le fragment SCHS, avec des valeurs moyennes respectives de  $1,665(3)$  et  $1,755(4) \text{ \AA}$ . Ces caractéristiques s'expliquent par la stabilisation des deux paires libres sur C(1) par hyperconjugaison négative dans les groupes thiophosphoranyle et par donation électronique au centre métallique, cette dernière interaction expliquant le caractère de double liaison de U–C(1) et son raccourcissement par rapport à U–C(26).<sup>1</sup>



**Figure 9 :** Vue ORTEP du complexe  $[U(SCS)(SCHS)(NEt_2)]$  (**15**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène, à l'exception de celui porté par le carbone central du ligand SCHS, ont été omis.

**Tableau 7 : Sélection de distances (Å) et angles (°) dans les complexes [U(SCS)(SCHS)(NEt<sub>2</sub>)] (15) et [Li(THF)<sub>2</sub>U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)(μ-O)]<sub>2</sub> (17).**

**15-toluène**

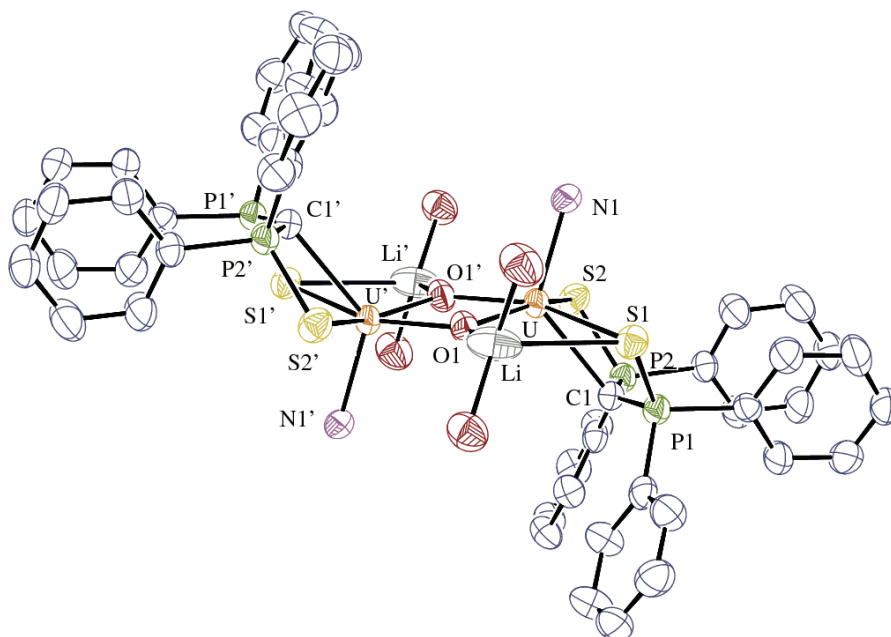
U–C(1)	2,395(5)	P(2)–C(1)	1,668(6)	C(1)–U–S(1)	68,06(13)	P(1)–C(1)–P(2)	150,0(4)
U–C(26)	2,819(5)	P(3)–C(26)	1,751(6)	C(1)–U–S(2)	68,65(13)	P(3)–C(26)–P(4)	123,7(3)
U–S(1)	2,8533(14)	P(4)–C(26)	1,758(6)	C(26)–U–S(3)	65,73(12)	U–C(1)–P(1)	104,7(2)
U–S(2)	2,8556(15)	P(1)–S(1)	2,036(2)	C(26)–U–S(4)	65,80(12)	U–C(1)–P(2)	103,7(2)
U–S(3)	2,8824(14)	P(2)–S(2)	2,038(2)	S(1)–U–S(2)	135,37(4)	U–C(26)–P(3)	92,0(2)
U–S(4)	2,8994(17)	P(3)–S(3)	2,004(2)	S(3)–U–S(4)	85,49(5)	U–C(26)–P(4)	93,6(2)
U–N(1)	2,159(6)	P(4)–S(4)	2,003(2)				

**17**

U–C(1)	2,544(5)	P(1)–C(1)	1,681(5)	C(1)–U–S(1)	67,18(10)	S(2)–U–N(1)	92,27(11)
U–S(1)	2,9509(14)	P(2)–C(1)	1,662(5)	C(1)–U–S(2)	66,75(12)	O(1)–U–N(1)	106,49(12)
U–S(2)	2,9180(13)	P(1)–S(1)	2,0349(16)	S(1)–U–S(2)	122,24(3)	O(1)–U–O(1')	72,28(15)
U–N(1)	2,230(4)	P(2)–S(2)	2,033(2)	S(1)–U–O(1)	80,00(9)	P(1)–C(1)–P(2)	138,3(2)
U–O(1)	2,177(3)	Li–O(1)	1,828(12)	S(2)–U–O(1)	83,20(8)	U–C(1)–P(1)	101,28(18)
U–O(1')	2,152(3)	Li–S(1)	2,890(12)	S(1)–U–N(1)	87,97(12)	U–C(1)–P(2)	102,0(2)

code de symétrie ' = 1 – x, 2 – y, 1 – z

Une vue du dimère centro-symétrique [Li(THF)<sub>2</sub>U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)(μ-O)]<sub>2</sub> (**17**) est présentée sur la Figure 9 et une sélection de distances et d'angles est indiquée dans le Tableau 7. Contrairement aux précédents composés [U](SCS), le ligand SCS de **17** n'est pas plan, les deux cycles U–S–P–C(1) adoptant une configuration du type « livre ouvert » où les deux plans se coupent selon un angle de 35,71(10)°, et où la distance U–C(1) est plus grande, d'environ 0,15 Å, que celles relevées dans les composés [U](SCS) plans. Cette différence peut être attribuée à la plus grande richesse électronique du centre métallique, du fait de la présence des ligands amidure et oxo donneurs qui drainent la charge anionique sur l'atome C(1). La distance moyenne U–O de 2,165(12) Å peut être comparée à celles de 2,12(1) Å dans [(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>U(μ-O)]<sub>2</sub><sup>32</sup> ou 2,18(2) Å dans [(Ph<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>U(μ-O)Li(OEt<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>.<sup>33</sup> La distance Li–O(1) de 1,828(12) Å est similaire à celles de 1,932(10) et 2,013(10) Å dans [U(Me<sub>2</sub>calix)(μ-O)LiCl(THF)]<sub>2</sub> [H<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>calix = 25,27-dimethoxy-5,11,17,23-tetra-*tert*-butylcalix[4]arene].<sup>34</sup> La distance Li–S(1), très longue (2,890(12) Å), est identique à celle trouvée dans [Li(12-crown-4)(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>] (2,894(5) Å).<sup>35</sup>



**Figure 9 :** Vue ORTEP du complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\mu\text{-O})]_2$  (17). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ainsi que les carbones des THF et des groupements éthyle ont été omis.

En conclusion, des composés mono-, bis- et tris-carbéniques  $\text{U}(\text{SCS})_n$  de l'uranium(IV) ont été préparés à partir du précurseur  $\text{UCl}_4$  par réaction directe avec le dianion  $\text{SCS}^{2-}$  isolé ou préparé directement *in situ*, ou via des réactions de réarrangement de ligands entre  $\text{UCl}_4$  et des espèces  $[\text{U}(\text{SCS})_n]^{q-}$  ( $n = 2, q = 0$  ;  $n = 3, q = 2$ ). Les problèmes liés à la fois à la solubilité de  $\text{UCl}_4$  et l'instabilité de  $\text{SCS}^{2-}$ , pour aboutir à des réactions efficaces livrant des produits purs et isolables, ont pu être levés par le choix de conditions expérimentales strictes. Les composés mono-, bis- et tris-anioniques de l'uranium, neutres ou anioniques, sont des précurseurs intéressants pour la préparation de nouveaux complexes organométalliques de l'uranium(IV), présentés dans le Chapitre III, et du composé carbénique de l'uranyle, décrit dans le chapitre IV. Ces composés permettront d'étudier la réactivité de la liaison  $\text{U}=\text{C}$  et comprendre expérimentalement et théoriquement la nature de cette interaction.

- <sup>1</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, 25, 4965.
- <sup>2</sup> Leung, W. P.; Wan, C. L.; Mak, T. C. W. *Organometallics*, **2010**, 29, 1622.
- <sup>3</sup> Guo, J.; Lee, J. S.; Foo, M. C.; Lau, K. C.; Xi, H. W.; Lim, K. H.; So, C. W. *Organometallics*, **2010**, 29, 939.
- <sup>4</sup> Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3825.
- <sup>5</sup> Jones, N. D.; Lin, G.; Gossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics*, **2003**, 22, 2832.
- <sup>6</sup> Cantat, T.; Demange, M.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Jean, Y.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2005**, 24, 4838.
- <sup>7</sup> Ma, G.; Ferguson, M. J.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5370.
- <sup>8</sup> Manke, D. R.; Nocera, D. G. *Polyhedron*, **2006**, 25, 496.
- <sup>9</sup> Fernández, E. J.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J. J. *Chem. Soc.* **2002**, 124, 5942.
- <sup>10</sup> Cantat, T.; Arliguie, T.; Noël, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 963.
- <sup>11</sup> Volkov, V. V.; Myakishev, K. G. *Radiokhimiya*, **1980**, 22, 745.
- <sup>12</sup> Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2494.
- <sup>13</sup> (a) Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3019.
- <sup>14</sup> Fortier, S.; Melot, B. C.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15512.
- <sup>15</sup> Berthet J. C.; Ephritikhine, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 83.
- <sup>16</sup> Marks, T. J. *Actinide Organomet. Chem. Science*, **1982**, 217, 989.
- <sup>17</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726.
- <sup>18</sup> Hall, S. W.; Huffman, J. C.; Miller, M. M.; Avens, L. R.; Burns, C. J.; Arney, D. S. J.; England, A. F.; Sattelberger, A. P. *Organometallics*, **1993**, 12, 752.
- <sup>19</sup> Arliguie, T.; Lescop, C.; Ventelon, L.; Leverd, P. C.; Thuéry, P.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics*, **2001**, 20, 3698.
- <sup>20</sup> Leverd, P. C.; Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J. *New J. Chem.* **1993**, 17, 769.
- <sup>21</sup> Leverd, P. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2251.
- <sup>22</sup> Wooles, A. J.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 500.
- <sup>23</sup> Buchard, A.; Auffrant, A.; Ricard, L.; Le Goff, X.; Platel, R. H.; Williams, C. K.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2009**, 10219.
- <sup>24</sup> Schnabel, R. C.; Scott, B. L.; Smith, W. H.; Burns, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 591, 14.
- <sup>25</sup> Secaur, C. A.; Day, V. W.; Ernst, R. D.; Kennelly, W. J.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3713.
- <sup>26</sup> Durant F.; Piret, P.; Van Meesche, M. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 52.
- <sup>27</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2006**, 25, 6030.
- <sup>28</sup> Reynolds, L. T.; Wilkinson, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 246.
- <sup>29</sup> Wooles, A. J.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 500.
- <sup>30</sup> Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1, 3019.
- <sup>31</sup> (a) Dash, A. K.; Wang, J. X.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 83.

- 
- (b) Wang, J. X.; Dash, A. K.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Eisen, M. S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *610*, 49.
- (c) Wang, J. X.; Dash, A. K.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Eisen, M. S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5384.
- <sup>32</sup> Lukens, W. W.; Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Edelstein, N. M.; Hudson, E. A.; Shuh, D. K.; Reich, T.; Andersen, R. A. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1253.
- <sup>33</sup> Reynolds, J. G.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Edelstein, N. M. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1090.
- <sup>34</sup> Salmon, L.; Thuéry, P.; Asfari, Z.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 3006.
- <sup>35</sup> Chadwick, S.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1768.



## **Chapitre III**

### **Complexes carbéniques de l'uranium(IV)**

### Chapitre III : Complexes carbéniques de l'uranium(IV)

Dans le chapitre précédent, nous avons développé de nouvelles synthèses efficaces de complexes carbéniques de l'uranium(IV) avec d'excellents rendements, tout en surmontant les problèmes liés à la stabilité du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  dans le THF ; nous avons montré que les groupements chloro de  $\text{UCl}_4$  peuvent être facilement substitués pour donner des complexes mono- (**11** et **12**), bis- (**8**) et tris-carbéniques (**7**) de l'uranium(IV). Dans la première partie de ce chapitre, nous étudierons la réactivité des complexes mono-carbéniques **11** et **12** dont les groupements chlorure permettent d'envisager de nouvelles substitutions, pour former en particulier des dérivés organométalliques. La seconde partie concernera l'étude théorique par la DFT des deux complexes  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  (**11'**) et  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  (**19**), qui seront comparés aux complexes analogues du zirconium(IV). Dans une troisième partie, nous discuterons des tentatives de synthèse des complexes carbéniques de l'uranium aux degrés d'oxydation +3 et +5.

#### A. Synthèse et caractérisation de nouveaux composés carbéniques à partir des complexes mono-carbéniques de l'uranium(IV)

La synthèse de complexes d'un élément f comportant à la fois un ligand carbène et un autre ligand organique n'a jamais été réalisée à partir de précurseurs mono-carbéniques. De tels composés de l'uranium, les premiers complexes carbéniques de ce métal, ont été obtenus en faisant réagir le chlorure de tris-cyclopentadiényle uranium  $[\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}]$  avec l'ylure de phosphore  $\text{Li}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)\text{PRR}'$  (cf Chapitre I). Dans cette première partie, nous montrons que les complexes mono-carbéniques **11** et **12** sont de bons précurseurs de dérivés cyclopentadiényliques et cyclooctatétraényliques. Ces nouveaux composés seront utiles pour déterminer l'influence des ligands ancillaires sur le caractère de la liaison  $\text{U}=\text{C}$ .

## Composés cyclopentadiényles

Les complexes monocyclopentadiényles ne sont pas nombreux dans la chimie de l'uranium<sup>1</sup> et la littérature ne fait mention que d'un seul complexe du zirconium(IV),  $[\text{Zr}(\text{Cp})(\text{Cl})(\text{NCN}^{\text{TMS}})]$ , comportant un seul groupement cyclopentadiényle avec un ligand carbène de type  $\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{X})_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{O}$  ou  $\text{NR}$ ). Ce composé a été obtenu par réaction entre  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2\text{Cl}_2]$  et le monoanion  $\text{K}(\text{NCHN}^{\text{TMS}})$ ,<sup>2</sup> réaction qui se déroule vraisemblablement en deux étapes, la transmétallation suivie de la protonolyse de la liaison  $\text{Zr}-\text{Cp}$  à la température ambiante. Ces réactions en tandem ne peuvent être transposées à l'uranium car il n'existe pas à l'heure actuelle de complexe biscyclopentadiényle  $[\text{U}(\text{Cp})_2\text{X}_2]$  ( $\text{X} = \text{halogénure}$ ), et les composés désirés seront obtenus à partir de précurseurs carbéniques.

### • Synthèse du complexe $[\text{Ti}\{\text{U}(\text{Cp})(\text{SCS})\}_2(\mu\text{-Cl})_3]$ (**18**)

Le composé **18** a été synthétisé en ajoutant un équivalent de cyclopentadiényl thallium(I) au complexe « ate »  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**), obtenu *in situ* par action de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  sur  $\text{UCl}_4$  dans un mélange 5 : 1 de toluène et de THF, selon le procédé décrit dans le chapitre II (Schéma 1). La réaction est totale après 6 heures d'agitation à la température ambiante, et après élimination des sels  $\text{LiCl}$  et  $\text{TlCl}$  par filtration puis évaporation des solvants, la poudre rouge de **18** est isolée avec un rendement de 90%. Le choix du solvant de cette réaction est important puisque **12** réagit avec un équivalent de  $\text{TlCp}$  dans le THF pour donner après 4 heures à 20 °C un mélange des complexes  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  (**19**) et  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**).

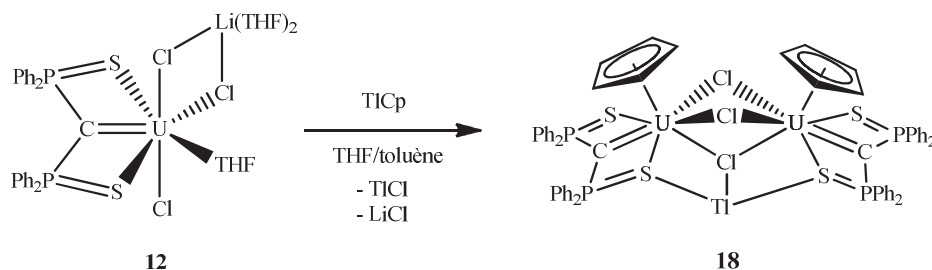
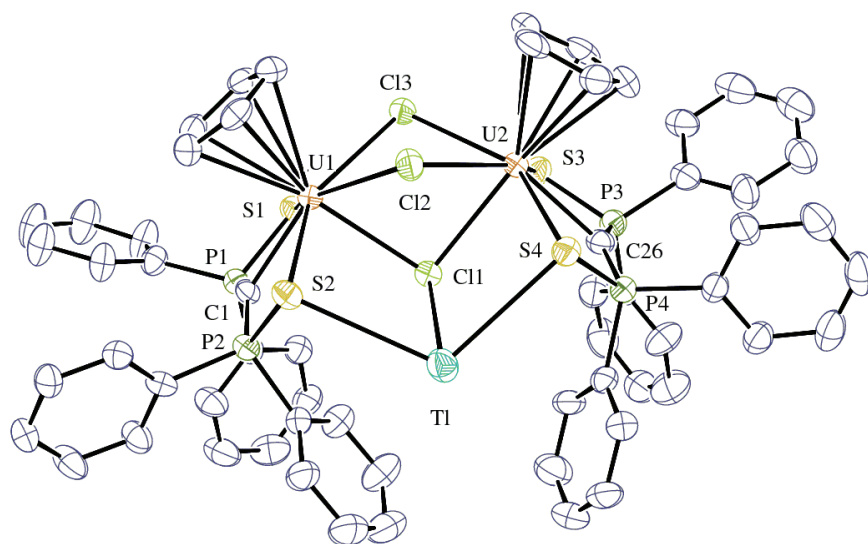


Schéma 1

Des cristaux orange foncé de **18**·2toluène ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée du complexe dans le mélange THF/toluène. Une vue du complexe est montrée sur la Figure 1 et une sélection de distances et angles est indiquée dans le Tableau 1. Le complexe **18** peut être considéré comme l'assemblage du complexe monocyclopentadiénylique attendu [U(Cp)(SCS)Cl] et de la moitié du chlorure de thallium formé.



**Figure 1** Vue ORTEP du complexe [Tl{U(Cp)(SCS)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>] (**18**) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

Les deux unités U(Cp)(SCS) sont pontées par les trois atomes de chlore et l'atome de thallium est lié aux atomes Cl(1) et S(2) et S(4) du ligand SCS. Le plan défini par Tl, Cl(1), Cl(2) et Cl(3) est un pseudo plan de symétrie (écart-type 0,005 Å) qui est perpendiculaire au plan défini par U(1), U(2), Cl(1), C(1) et C(26) (écart-type 0,029 Å) ; ce dernier est un autre pseudo plan de symétrie du complexe, à l'exception de l'atome de thallium qui est hors de ce plan à une distance de 2,978(5) Å et est liée à l'atome S(4') du complexe adjacent. De tels composés, dans lesquels le thallium(I) est lié à des ions halogénure coordonnés à un centre métallique pour former des composés solubles sont très rares et ont toujours été obtenus par hasard.<sup>3</sup>

**Tableau 1** Longueurs des liaisons (en Å) et angles (°) du complexe [Tl{U(Cp)(SCS)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>]·2toluène (18·2toluène).

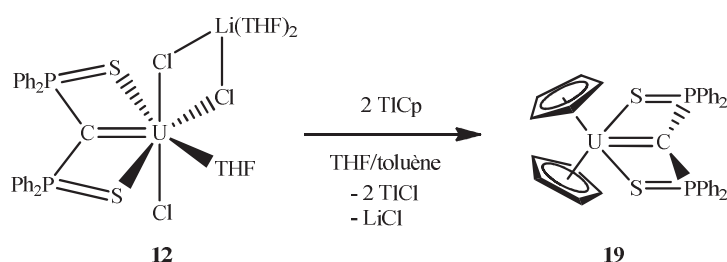
18·2toluène			
U(1)–C(1)	2,359(6)	U(2)–C(26)	2,379(6)
U(1)–S(1)	2,8804(17)	U(2)–S(3)	2,8908(18)
U(1)–S(2)	2,9237(16)	U(2)–S(4)	2,9341(16)
<U(1)–C(Cp)>	2,731(5)	<U(2)–C(Cp)>	2,737(14)
U(1)–Cl(1)	2,8565(15)	U(2)–Cl(1)	2,8468(15)
U(1)–Cl(2)	2,8631(15)	U(2)–Cl(2)	2,8510(16)
U(1)–Cl(3)	2,8422(15)	U(2)–Cl(3)	2,8440(15)
Tl–S(2)	3,2576(16)	Tl–S(4)	3,2132(16)
Tl–Cl(1)	3,0579(16)	Tl–S(4')	3,4511(16)
P(1)–C(1)	1,673(6)	P(3)–C(26)	1,692(6)
P(2)–C(1)	1,684(6)	P(4)–C(26)	1,667(6)
P(1)–S(1)	2,018(2)	P(3)–S(3)	2,016(2)
P(2)–S(2)	2,030(2)	P(4)–S(4)	2,043(2)
C(1)–U(1)–S(1)	67,15(15)	C(26)–U(2)–S(3)	67,02(16)
C(1)–U(1)–S(2)	66,67(15)	C(26)–U(2)–S(4)	66,12(16)
S(1)–U(1)–S(2)	132,56(5)	S(3)–U(2)–S(4)	132,46(5)
P(1)–C(1)–P(2)	145,4(4)	P(3)–C(26)–P(4)	146,8(4)
U(1)–C(1)–P(1)	105,9(3)	U(2)–C(26)–P(3)	104,6(3)
U(1)–C(1)–P(2)	107,3(3)	U(2)–C(26)–P(4)	108,5(3)
U(1)–Cl(1)–U(2)	93,31(5)	U(1)–Cl(2)–U(2)	93,08(5)
U(1)–Cl(3)–U(2)	93,68(4)	S(2)–Tl–S(4)	112,02(4)
Cl(1)–Tl–S(2)	74,94(4)	Cl(1)–Tl–S(4)	75,72(4)
code de symétrie ' = -x, 1 - y, -z			

La distance Tl–Cl(1) (3,0579(16) Å) est comparable à celles observées dans le complexe [TlCr(C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)Cl(μ-Cl)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3,0556(11) et 3,0260(11) Å)<sup>3</sup> ou dans le complexe [Tl{Ru(C≡C<sup>t</sup>Bu)(dcypb)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>] (dcypb = 1,4-bis(dicyclohexylphosphino)butane) (2,9157(13) Å).<sup>4</sup> Les distances Tl–S (3,2132(16), 3,2576(16) et 3,4511(16) Å) sont similaires à celles mesurées dans le polysulfure Tl<sub>2</sub>(S<sub>5</sub>),<sup>5</sup> qui varient de 3,04(3) à 3,47(3) Å. Les deux atomes d'uranium sont hepta-coordinés (en considérant que l'anneau Cp occupe un site unique de coordination), et se trouve dans un environnement de bipyramide pentagonale déformée avec les atomes Cl(2), Cl(3) et les atomes de soufre et de carbone de leur ligand SCS qui définissent la base équatoriale, tandis que Cl(1) et les centroïdes des groupements

Cp sont en positions axiales. Les distances P–C et P–S et les angles du ligand SCS sont identiques à ceux observés dans le complexe mono-carbénique **13**, les distances U–C (2,359(6) et 2,379(6) Å) sont légèrement plus longues que dans le complexe **13** (2,321(6) Å). Les distances moyennes U–C(Cp) et U–Cl, respectivement égales à 2,734(11) et 2,851(7) Å, sont normales et comparables à celles mesurées dans l'anion hexa-coordiné [ $\{U(Cp)Cl_2\}_2(\mu-Cl)_3\}^-$  (2,67(2) et 2,78(3) Å) ou à celles dans le cation hexa-coordiné [ $\{U(Cp)_2(\mu-Cl)\}_3(\mu_3-Cl)_2\}^+$  (2,73(3) et 2,83(6) Å).<sup>6</sup>

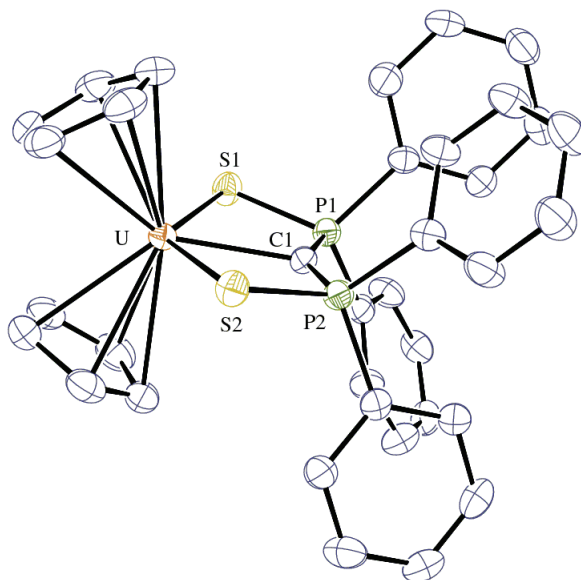
- **Synthèse du complexe  $[U(Cp)_2(SCS)]$  (**19**)**

La première voie de synthèse du complexe biscyclopentadiénylique **19** est semblable à celle du complexe **18**, en utilisant deux équivalents de TICp (Schéma 2). Après 4 heures d'agitation à 20 °C, filtration des sels et extraction dans le toluène, le produit est isolé sous la forme d'une poudre orange clair avec un rendement de 79 %. Le composé **19** est formé de façon quantitative lorsque cette réaction est conduite dans le THF (expérience en tube de RMN). Le spectre de RMN  $^1H$  de **19** montre les signaux correspondant aux groupes phényle à 20,63, 11,17 et 9,94 ppm, très proches de ceux du composé **18**, tandis que le signal des groupes Cp à –13,60 ppm est moins blindé que celui du complexe monocyclopentadiénylique, à –17,27 ppm.



**Schéma 2**

Des cristaux orange foncé de **19**·toluène ont été obtenus par cristallisation dans le toluène. Une vue du complexe est représentée sur la Figure 2, et les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 2.



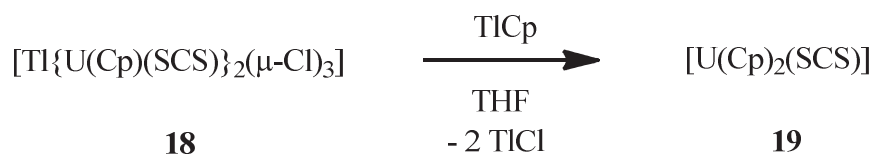
**Figure 2** Vue ORTEP du complexe  $[U(Cp)_2(SCS)]$  (**19**) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

Le motif carbénique U–S–P–C–P–S du complexe **19** est plan, la somme des angles P–C–P et U–C–P étant égale à  $360^\circ$ , et se trouve dans le plan équatorial du fragment  $Cp_2U$  qui adopte la configuration classique de sandwich coudé, avec l'angle centroïde–U–centroïde égal à  $119,7^\circ$ . Les distances U–C et U–S (respectivement 2,336(4) et 2,868(2) Å) sont légèrement plus courtes que celles observées dans le complexe **18** mais légèrement plus longues que celles du complexe  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$ . Les distances P–C et les angles P–C–P sont identiques à ceux mesurés dans les autres complexes carbéniques de l'uranium(IV).

**Tableau 2** Longueurs des liaisons (en Å) et angles (°) du complexe [U(Cp)<sub>2</sub>(SCS)]·toluène (**19**·toluène).

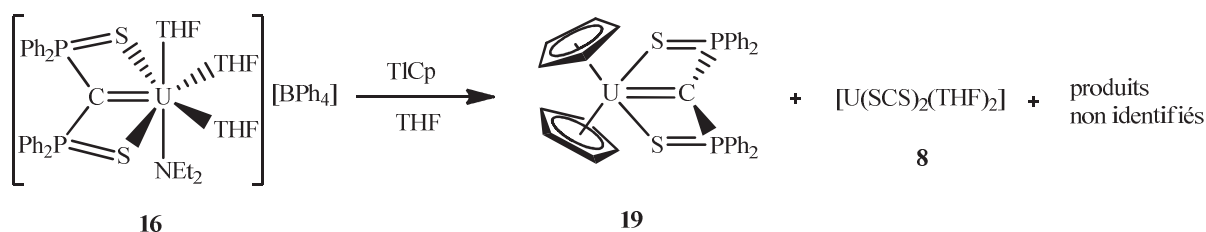
<b>19·toluène</b>			
	Longueur (Å)		Angle (°)
U–C(1)	2,336(4)	C(1)–U–S(1)	68,29(11)
U–S(1)	2,8656(11)	C(1)–U–S(2)	67,90(11)
U–S(2)	2,8694(12)	S(1)–U–S(2)	135,33(3)
<U–C(Cp)>	2,73(3)	centroïde–U–centroïde	119,7
P(1)–C(1)	1,684(4)	P(1)–C(1)–P(2)	147,1(3)
P(2)–C(1)	1,678(5)	U–C(1)–P(1)	106,1(2)
P(1)–S(1)	2,0344(16)	U–C(1)–P(2)	106,7(2)
P(2)–S(2)	2,0352(16)		

De manière attendue, une autre voie possible de synthèse du complexe [U(Cp)<sub>2</sub>(SCS)] (**19**) est la réaction du complexe **18** avec un équivalent de TiCp dans le THF (Schéma 3). Le contrôle par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P indique que la réaction est totale après 2 heures à 20 °C. Cette synthèse de **19** peut également être faite dans le toluène.

**Schéma 3**

La réaction du complexe mono-carbénique cationique [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**16**) et un équivalent de TiCp dans le THF livre le complexe **19** comme produit principal, accompagné d'une faible quantité du composé bis-carbénique [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) et de nombreux sous-produits non identifiés (Schéma 4). Ces composés, qui résultent manifestement de réactions d'échange de ligands, n'ont pas été séparés, et cette voie de synthèse n'est pas utile pour la préparation de **19**.



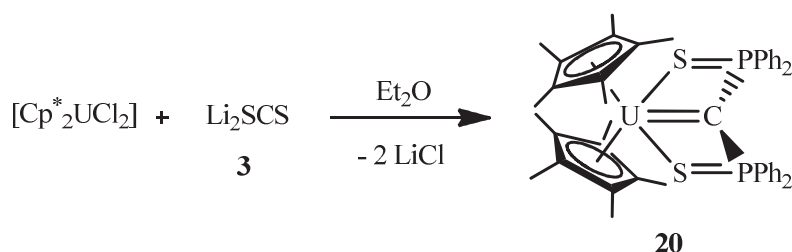


**Schéma 4**

- **Synthèse du complexe  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$  (**20**)**

Le composé bis(pentaméthylcyclopentadiénylique) **20** n'a pu être synthétisé de la même manière que son analogue non substitué **19**, par réaction de  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) et deux équivalents de  $\text{KCp}^*$  ou  $\text{Mg}(\text{Cp}^*)\text{Cl}$  dans le THF. Cette différence peut s'expliquer par l'encombrement stérique plus important et la plus grande richesse électronique de  $\text{Cp}^*$  par rapport à  $\text{Cp}$ , qui empêchent son attaque sur le complexe **12**.

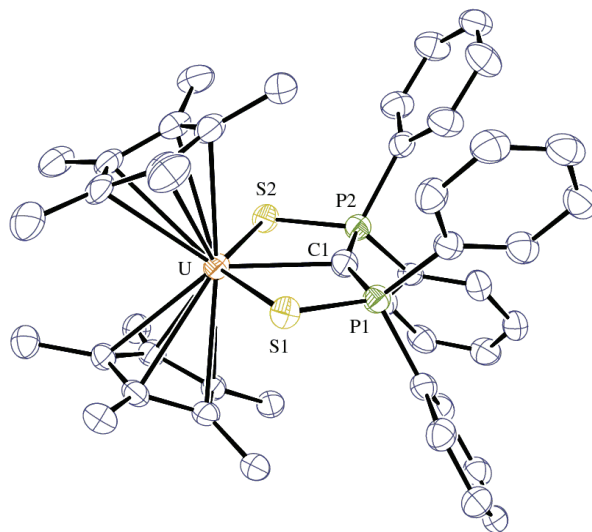
Le composé **20** a été synthétisé en traitant  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$  par un équivalent du lithien  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans l'éther diéthylique ou le toluène, et isolé sous la forme de cristaux rouges avec un rendement de 87% (Schéma 5). Cette réaction ne peut se faire dans le THF à cause de la transformation du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  en monoanion  $\text{SCHS}^-$ , mais le composé **20** une fois formé est stable dans ce solvant.



**Schéma 5**

Les signaux de RMN  $^1\text{H}$  correspondant aux hydrogènes des groupes phényle (13,30, 9,75 et 9,28 ppm) ne sont pas aussi déblindés que ceux de l'homologue **19**, et les méthyles résonnent à 5,70 ppm au lieu de 12,40 ppm dans le complexe  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$ . Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  montre un signal à  $-665,6$  ppm, qui est deux fois plus blindé que celui de **19** mais qui reste dans la gamme des déplacements chimiques observés avec le complexe  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2]$ .

Des cristaux rouge vif de **20** ont été obtenus par cristallisation dans le toluène. Une vue de **20** est montrée sur la Figure 3, et les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 3.



**Figure 3** Vue ORTEP du composé  $[U(Cp^*_2)(SCS)]$  (**20**) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

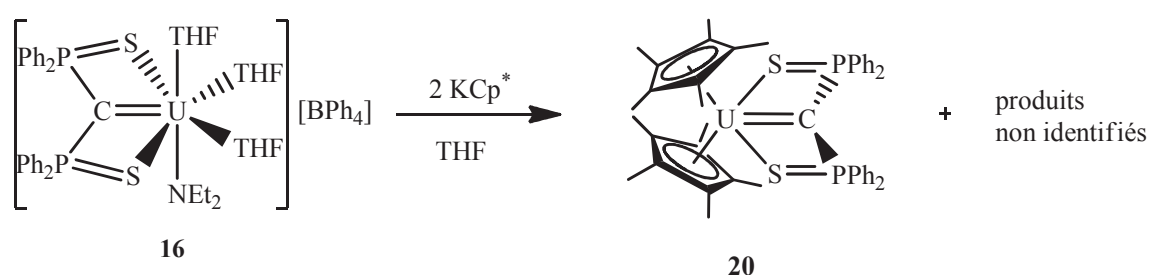
La structure ressemble à celle de l'homologue **19**, avec le fragment carbénique plan situé dans le plan bissecteur de l'unité  $Cp^*_2U$ . Les seules différences notables concernent les distances  $U-C(\text{carbène})$  (2,396(4) Å) et  $U-C(Cp^*)$  (2,79(2) Å) qui sont plus longues d'environ 0,05 Å que celles de l'homologue **19** ou  $[U(Cp^*_2)Cl_2]$  (2,655 Å).<sup>7</sup> Ces variations reflètent l'encombrement stérique et le pouvoir électrodonneur plus importants du groupe  $Cp^*$ .

**Tableau 3** Longueurs des liaisons (en Å) et angles (°) du complexe  $[U(Cp^*_2)(SCS)]$  (**20**).

<b>20</b>			
U–C(1)	2,396(4)	C(1)–U–S(1)	67,49(10)
U–S(1)	2,8637(10)	C(1)–U–S(2)	67,91(10)
U–S(2)	2,8588(11)	S(1)–U–S(2)	135,35(3)
<U–C(Cp)>	2,79(2)	centroïde–U–centroïde	127,3
P(1)–C(1)	1,674(4)	P(1)–C(1)–P(2)	150,7(3)
P(2)–C(1)	1,681(4)	U–C(1)–P(1)	104,91(19)
P(1)–S(1)	2,0235(16)	U–C(1)–P(2)	104,38(18)
P(2)–S(2)	2,0232(14)		

Les tentatives de synthèse du composé **20** par protonolyse des liaisons U–C du précurseur alkyle  $[U(Cp^*)_2Me_2]$  par  $SCH_2S$  n'ont pas abouti. Aucune réaction n'est observée à la température ambiante dans le benzène et le chauffage de la solution à 100 °C pendant 12 heures conduit à la formation de produits indéterminés.

Le composé **20** a été obtenu comme produit majoritaire de la réaction du précurseur cationique  $[U(SCS)(NEt_2)(THF)_3][BPh_4]$  (**16**) et deux équivalents de  $KCp^*$  dans le THF (Schéma 6) mais n'a pu être séparé des autres composés formés non identifiés.



**Schéma 6**

#### ○ Réactivité du complexe **20** vis-à-vis de la benzophénone

Les composés mono-carbénique  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$  et tris-carbénique  $[Li(Et_2O)]_2[U(SCS)_3]$  (**7**),<sup>8</sup> ainsi que certains complexes de métaux de transition et de lanthanides avec le ligand SCS,<sup>9</sup> se comportent avec la benzophénone  $Ph_2CO$  comme des carbènes de type Schrock pour donner l'oléfine tétrasubstituée  $Ph_2C=C(Ph_2PS)_2$  résultant d'une réaction de couplage de type Wittig. Cette réactivité démontre le caractère nucléophile du centre carbénique des complexes  $M(SCS)$ . Cependant, aucune réaction n'est observée entre la benzophénone et le complexe **20**. Ce résultat rappelle l'inertie du complexe du zirconium  $[Zr(Cp)_2(SCS)]$  vis-à-vis des cétones  $R_2CO$  alors que celles-ci sont transformées en oléfines  $R_2C=C(Ph_2PS)_2$  lorsqu'elles réagissent avec  $[ZrCl_2(SCS)L_2]$  ( $L = THF, py$ ), une différence qui a été expliquée par la saturation stérique et électronique du complexe cyclopentadiénylique.<sup>9</sup>

## Composés cyclooctatétraényliques

### • Synthèse du complexe [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**)

Bien que la chimie des composés monocyclooctatétraényliques de l'uranium se soit considérablement développée au cours des dernières années,<sup>10</sup> les complexes dialkyles de formule générale [U(COT)R<sub>2</sub>] restent très rares (COT =  $\eta$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>),<sup>11</sup> et il était intéressant d'introduire le ligand carbène SCS dans la série des complexes mono-COT de l'uranium(IV).

La réaction du précurseur mono-carbénique neutre **11** avec un équivalent de K<sub>2</sub>COT dans le THF à la température ambiante fournit le complexe [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**) (Schéma 7), isolé sous la forme d'une poudre rouge orangé avec un rendement de 80%. Cette réaction livre également une faible quantité de l'uranocène [U(COT)<sub>2</sub>] qui cristallise et du complexe bis-carbénique [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**), observé par RMN. Ces composés qui résultent d'une réaction d'échange de ligands sont facilement éliminés par la filtration du mélange réactionnel pour séparer les cristaux verts de [U(COT)<sub>2</sub>], suivie de l'évaporation de la solution et l'extraction de **21** dans le toluène.

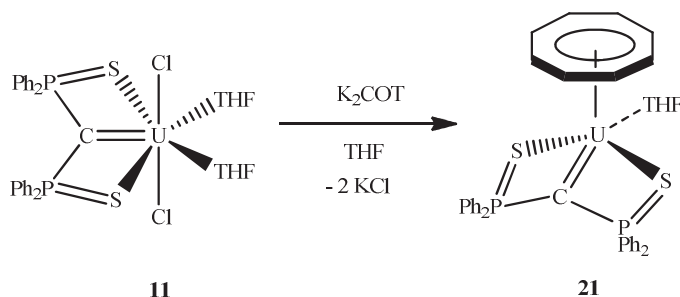
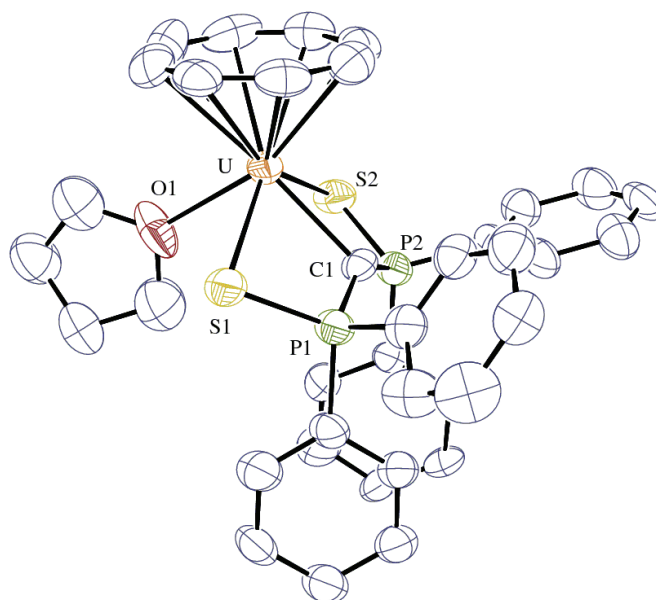


Schéma 7

Le spectre de RMN <sup>1</sup>H de **21** dans le THF montre les signaux relatifs aux groupes phényle à 22,68, 11,29 et 10,22 ppm, proches de ceux des complexes **12**, **19** et [U(SCS)(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>]. Le signal correspondant au ligand COT à -32,72 ppm est plus blindé que ceux des composés monocyclooctatétraényliques [U(COT)X<sub>2</sub>] (X = BH<sub>4</sub>, OR, SR)<sup>12</sup> qui apparaissent entre -25 et -30 ppm, et se rapproche de celui de [U(COT)<sub>2</sub>] à -36 ppm.<sup>13</sup> Le signal de RMN <sup>31</sup>P des phosphores (-230,6 ppm) est moins blindé que ceux des autres complexes carbéniques de l'uranium, excepté celui du complexe cationique **16**.

Des cristaux rouge orangé du complexe **21**-0.5pentane ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de **21** dans le THF. Une vue du complexe est montrée sur la Figure 4 et les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 4.



**Figure 4** Vue ORTEP du composé [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**) avec des ellipsoïdes thermiques dessinés à une probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

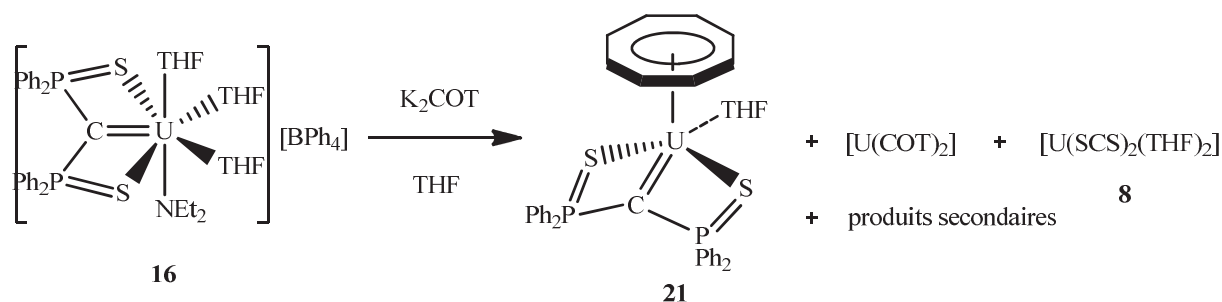
L'atome d'uranium est dans un environnement de pyramide à base carrée déformée, considérant le groupement COT comme un ligand monodente, la configuration classique des composés mono-COT penta-coordinés de l'uranium. La base carrée définie par les atomes C(1), O(1), S(1) et S(2) (déviations rms de 0,108 Å) forme un angle dièdre de 5,1(4)° avec le cycle plan du ligand COT (déviations rms de 0,011 Å).

A la différence des autres complexes carbéniques de l'uranium, le motif U–S–P–C–S n'est pas plan, les deux cycles U–S–P–C formant un angle dièdre de 30,62(12)°. Les distances U–C(1) (2,351(8) Å) et U–S (2,908(2) Å), ainsi que les distances P–C(1) (1,689(8) Å) et P–S (2,022(7) Å) sont très semblables à celles mesurées dans les autres composés de l'uranium(IV) de type U(SCS). Les distances U–C(COT) et U–O(1) sont normales.

**Tableau 4** Longueurs des liaisons (en Å) et angles (°) du complexe [U(COT)(SCS)(THF)]·0.5pentane (21·0,5pentane).

21·0,5pentane			
U–C(1)	2,351(8)	P(1)–C(1)	1,686(8)
U–S(1)	2,909(2)	P(2)–C(1)	1,692(8)
U–S(2)	2,906(2)	P(1)–S(1)	2,027(3)
<U–C(COT)>	2,70(2)	P(2)–S(2)	2,017(3)
U–O(1)	2,475(6)		
C(1)–U–S(1)	67,68(19)	S(1)–U–S(2)	126,04(6)
C(1)–U–S(2)	67,80(19)	P(1)–C(1)–P(2)	139,6(5)
U–C(1)–P(1)	106,2(3)	U–C(1)–P(2)	105,8(4)

La réaction de [U(COT)I<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] avec un équivalent de Li<sub>2</sub>SCS (**3**) dans le benzène ou l'éther diéthylique, et celle de [U(COT)(NTMS<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ou [K][U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] avec SCH<sub>2</sub>S dans le THF ne donnent pas le complexe **21** ; seule est observée la formation de [U(COT)<sub>2</sub>] et d'autres produits non identifiés. Le traitement du complexe mono-carbénique cationique [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**16**) par K<sub>2</sub>COT dans le THF livre le composé **21**, accompagné de [U(COT)<sub>2</sub>], [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) et d'autres produits minoritaires comportant un ligand COT non identifiés (Schéma 8).



**Schéma 8**

- Synthèse du complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{COT})(\text{SCS})\text{Cl}]$  (**22**)

Contrairement aux composés biscyclopentadiényliques **19** et **20**, le complexe **21**, coordinativement moins saturé et moins riche en électrons, réagit avec LiCl pour donner le complexe « ate » **22**. L'équivalence des atomes de phosphore en RMN  $^{31}\text{P}$  indique que l'atome de chlore a remplacé la molécule de THF dans la structure de **21** (Schéma 9).

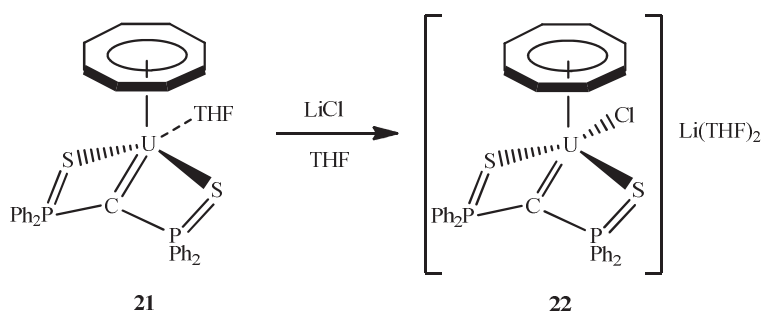


Schéma 9

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre six signaux dans les rapports d'intensité 4 : 4 : 4 : 4 : 2 : 2 correspondant aux hydrogènes en position *ortho*, *méta* et *para* des noyaux phényle séparés en deux groupes inéquivalents et situés de part et d'autre du plan moyen du ligand SCS (Schéma 10).

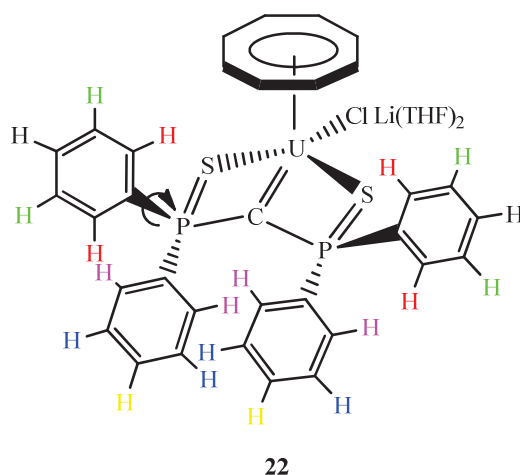


Schéma 10

Cependant, il faut noter que le spectre de RMN de **21** ne montre que trois signaux relatifs à des noyaux phényle équivalents. Cette différence peut s'expliquer par la plus grande labilité du ligand THF dont la dissociation entraînerait l'inversion du ligand SCS par rapport au plan perpendiculaire au ligand COT et bissecteur du segment C(1)–O(1) (Schéma 11). Cette inversion serait semblable à celle du ligand dithiolène observée dans le complexe  $[\text{U}(\text{COT})(\text{mdt})(\text{py})_2]$  (mdt = dithiole-1,3-dithiolate 4,5).<sup>14</sup> Le spectre de RMN à basse température permettant de ralentir suffisamment la vitesse d'inversion n'a pas été enregistré.

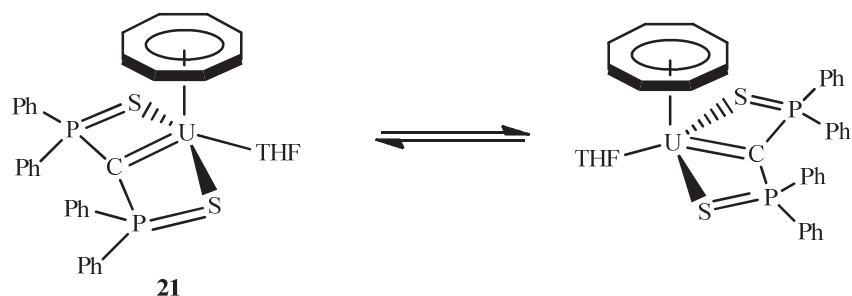


Schéma 11

Le complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{COT})(\text{SCS})\text{Cl}]$  (**22**) a été synthétisé avec un rendement de 60% en faisant réagir le composé mono-carbénique **12** avec un équivalent de  $\text{K}_2\text{COT}$  dans le THF (Schéma 12). Ici encore, il se forme des cristaux verts de  $[\text{U}(\text{COT})_2]$  qui sont facilement éliminés par filtration.

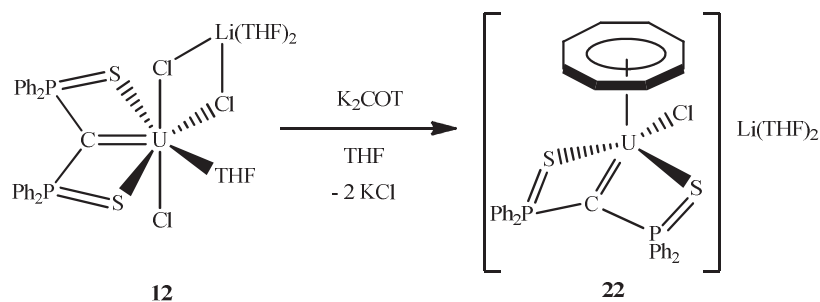


Schéma 12



- **Tentatives de synthèse de complexes alkyle carbènes**

A l'exception du composé  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**) obtenu par réaction de  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$  et  $\text{SCH}_2\text{S}$  (Chapitre II), aucun complexe mixte alkyle carbène de l'uranium n'a pu être synthétisé et isolé. La réaction de  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) avec trois équivalents de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  dans le THF ne fournit pas le composé souhaité  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})(\text{CH}_2\text{TMS})_3]$  mais livre plusieurs produits parmi lesquels on reconnaît le complexe bis-carbénique  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) et une grande quantité de  $\text{SiMe}_4$ .

Le traitement de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  par deux équivalents de  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF ne donne pas le complexe mixte cationique  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})][\text{BPh}_4]$  mais livre seulement le complexe amidure  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) résultant de la réaction d'un seul équivalent de  $\text{SCH}_2\text{S}$ . Le chauffage du mélange réactionnel provoque la dégradation de **16**.

## Remarques sur les structures cristallines des complexes carbéniques de l'uranium

Les structures cristallines des composés carbéniques de l'uranium(IV) permettent d'une part de montrer l'influence éventuelle des ligands ancillaires sur la géométrie du ligand SCS, et d'autre part de comparer les paramètres structuraux, en particulier la liaison U–C, à ceux observés dans les complexes analogues du zirconium(IV).

Il est intéressant de noter que les distances U–C(1) (2,336(4) Å) et U–S (2,87 Å) dans le complexe  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  (**19**) sont respectivement plus longues de 0,08 et 0,11 Å que les distances Zr–C(1) et Zr–S dans le complexe isostructural analogue du zirconium,<sup>9</sup> alors que le rayon ionique de  $\text{U}^{4+}$  est plus grand de 0,26 Å que celui de  $\text{Zr}^{4+}$ .<sup>8,9</sup> Cette différence ne peut s'expliquer par un modèle de liaison ionique qui prévoit une longueur de liaison U–C égale à 2,52 Å. D'autre part, la distance U–C(SCS) dans **19** est identique à celles mesurées dans les autres complexes mono-carbéniques de l'uranium  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{CS}\{\text{Ph}_2\text{PS}\}_2)(\text{py})]$  (**10**),  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**),  $[\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})\text{U}(\text{SCS})(\mu\text{-Cl})_3]_2$  (**13**),  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**),  $[\text{Ti}\{\text{U}(\text{Cp})(\text{SCS})\}_2(\mu\text{-Cl})_3]$  (**18**) et  $[\text{U}(\text{COT})(\text{SCS})(\text{THF})]$  (**21**), dont la valeur moyenne est égale à 2,36 Å, montrant que le champ de ligand autour de l'ion  $\text{U}^{4+}$  n'a pas d'influence sur la liaison U=C. Au contraire, la liaison Zr–C(SCS) s'allonge de 0,08 Å lorsque les ligands chlorure de  $[\text{Zr}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  (Zr–C = 2,172(2) Å) sont remplacés par des ligands cyclopentadiényle dans le composé  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$ , révélant la forte influence de la sphère de coordination dans les complexes des métaux de transition des séries d. Ces variations structurales, qui reflètent des différences de nature de liaison, ont fait l'objet d'une analyse théorique.

## B. Etude théorique et comparative de complexes carbéniques de l'uranium(IV) et du zirconium(IV)

Des études antérieures ont montré que le dianion géminé  $\text{SCS}^{2-}$  se comporte comme un précurseur de carbène en raison de la présence des deux paires électroniques libres sur le carbone central qui est en mesure de transférer cette densité électronique vers un centre métallique déficient en électrons tels que le zirconium (IV) ou l'uranium (IV).<sup>15</sup> La donation des électrons de la paire libre  $\text{sp}^2$  du carbone à un métal possédant des orbitales vacantes permet la création d'une liaison  $\sigma \text{ M}=\text{C}$ , alors que la liaison  $\pi \text{ M}=\text{C}$  résulte d'un transfert d'électron de la paire libre 2p du carbone vers le centre métallique (Schéma 13).

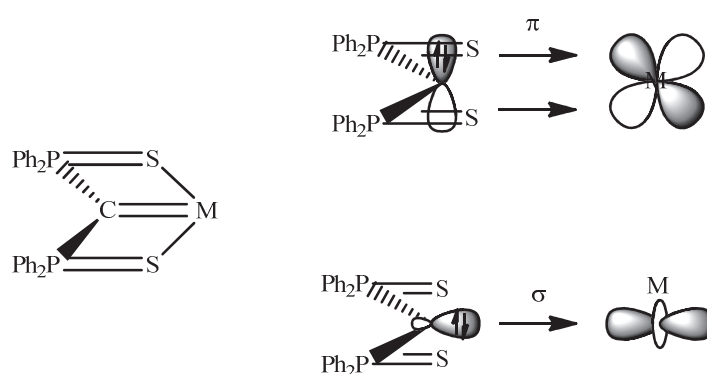


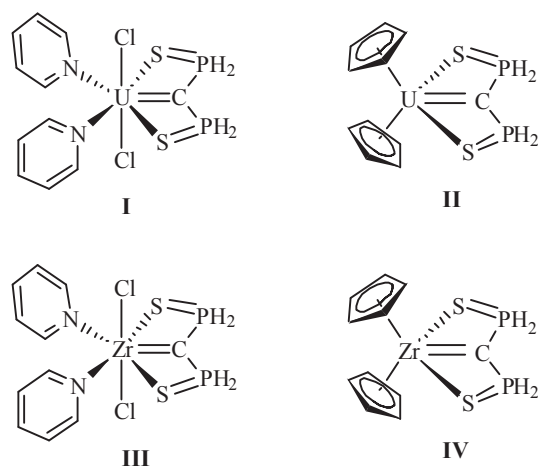
Schéma 13

Les complexes formés par coordination du ligand  $\text{SCS}^{2-}$  à un centre métallique qui est oxydé présentent donc une liaison multiple métal-carbone. Des descriptions détaillées de la liaison chimique des dianions géminés et de leurs complexes sont disponibles dans la littérature (cf Chapitre I). Les deux paires libres du carbone central sont stabilisées, dans le dianion géminé  $\text{SCS}^{2-}$  et ses complexes, par les groupements phosphonium(V) en position  $\alpha$ , par des interactions électrostatiques et par hyperconjugaison négative. Ces complexes sont décrits comme des complexes carbéniques plutôt que des complexes alkylidènes. En effet, pour les complexes carbéniques, le centre carbénique est stabilisé par l'ion métallique et par les effets électrodonneurs des substituants sur l'atome de carbone central. En revanche, dans les alkylidènes, la stabilité du centre carbénique est assurée uniquement par l'ion métallique seul. Comme les complexes alkylidènes sont le plus souvent référencés comme des complexes de type Fisher qui sont électrophiles, les complexes résultant de la coordination des dianions

gémés, tels que  $\text{SCS}^{2-}$ , sont appelés "complexes carbéniques nucléophiles" pour marquer la différence de réactivité entre les différents types de carbène.<sup>8</sup>

Afin de mieux comprendre la nature de l'interaction entre l'ion uranium et le ligand  $\text{SCS}^{2-}$  dans les complexes de l'uranium(IV),<sup>16</sup> la structure électronique de composés modèles a été étudiée par des calculs, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette étude vise à répondre à deux questions fondamentales: (i) Comment la liaison  $\text{U}=\text{C}$  peut-elle être comparée à celle des complexes analogues des métaux de transition ? (ii) Pourquoi la liaison  $\text{U}=\text{C}$  reste-t-elle inchangée malgré la modification de la sphère de coordination autour de l'ion métallique?

Pour comparer la structure électronique des complexes carbéniques nucléophiles de l'uranium(IV) à celle des complexes analogues des métaux de transition, la structure électronique des complexes **I–IV**, modèles des composés  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{py})_2]$ ,  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$ ,  $[\text{Zr}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{py})_2]$  et  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  dans lesquels les groupes phényle ont été remplacés par des atomes d'hydrogène, a été étudiée (Schéma 14).



**Schéma 14**

Cette simplification a été validée dans des études antérieures pour les complexes des métaux de transition et des éléments f.<sup>8,9</sup> Deux types de complexes carbéniques comportant des ligands différents ont été choisis pour étudier l'influence de la sphère de coordination sur la liaison  $\text{U}=\text{C}$  double : les premiers possèdent un fragment bis-cyclopentadiényle  $\text{M}(\text{Cp})_2$  (complexes **II** et **IV**) et les seconds comportent un fragment dichloro/bis-pyridine  $\text{MCl}_2(\text{py})_2$  (complexes **I** et **III**). Le choix de l'ion zirconium(IV) (complexes **III** et **IV**) a été motivé par la présence d'une couche de valence s/p/d similaire à celle de l'uranium(IV) ( $\text{Zr}(\text{IV})$ ):

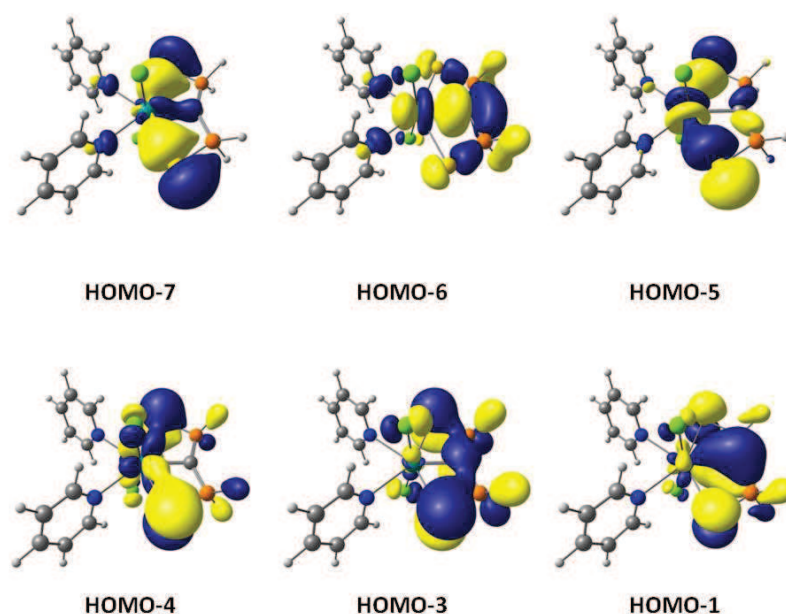
$5s^0/5p^0/4d^0$  vs U(IV):  $s^0/7p^0/6d^0/5f^2$ ) et la disponibilité des données expérimentales (en particulier les structures cristallines) et théoriques pour les complexes analogues à  $[U(SCS)Cl_2(THF)_2]$  (**11**) et  $[U(Cp)_2(SCS)]$  (**19**).<sup>17</sup> Le complexe  $[U(SCS)Cl_2(py)_2]$  (**11'**) n'a pas été caractérisé par sa structure cristalline, mais nous supposons que les structures géométriques et électroniques sont très semblables à celle de **12**, étant donné que le changement des ligands a peu d'influence sur la liaison U=C dans les complexes monocarbéniques. L'optimisation des géométries pour les complexes **I–IV** donne des paramètres structuraux en très bon accord avec ceux mesurés dans les structures cristallines (Tableau 5).

**Tableau 5** Longueurs (Å) et angles (°) de **I–IV** comparés aux données cristallographiques

	M–C		P–C		P–S		M–S		P–C–P	
	longueur		longueur		longueur		longueur		angle	
	DFT	Rayons X	DFT	Rayons X <sup>a</sup>	DFT	Rayons X <sup>a</sup>	DFT	Rayons X <sup>a</sup>	DFT	Rayons X <sup>a</sup>
<b>I</b> <sup>b</sup>	2,33	2,344(13)	1,69	1,68	2,04	2,02	2,94	2,87	144,9	148,4(9)
<b>II</b> <sup>c</sup>	2,36	2,336(4)	1,68	1,68	2,05	2,03	2,93	2,87	146,7	147,1(3)
<b>III</b> <sup>d</sup>	2,21	2,172(2)	1,69	1,68	2,04	2,02	2,78	2,69	145,4	145,7(1)
<b>IV</b> <sup>e</sup>	2,27	2,251(2)	1,68	1,67	2,04	2,02	2,88	2,77	143,1	145,7(1)

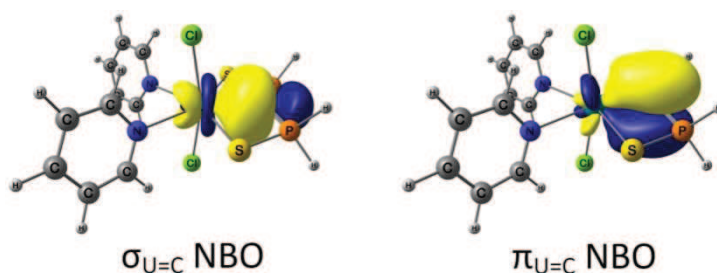
<sup>a</sup> Les valeurs moyennes sont indiquées. <sup>b, c, d, e</sup> Les structures de **I–IV** sont comparées respectivement aux structures cristallines de **12** (b), **19** (c), <sup>17</sup>  $[Zr(SCS)Cl_2(py)_2]$  (d), <sup>9</sup> et  $[Zr(Cp)_2(SCS)]$  (e).<sup>9</sup>

La structure électronique de **I** est similaire à celle de  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$ , déterminée dans un travail précédent.<sup>8</sup> Les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO et HOMO–2) sont chacune occupées par un électron et sont principalement de caractère 5f, comme attendu pour un composé de l'uranium(IV) avec une configuration haut spin  $6d^05f^2$ . Les autres HOMOs sont toutes doublement occupées et décrivent l'interaction entre le ligand (SCS) et le fragment  $UCl_2(py)_2$  : les orbitales HOMO–7, HOMO–6 et HOMO–5 correspondent aux liaisons  $\sigma$  U–S et U–C, tandis que les HOMO–4, HOMO–3 et HOMO–1 décrivent les liaisons  $\pi$  U–S et U–C (Figure 5).



**Figure 5**

Globalement, la donation des électrons provenant des ligands chlorure, pyridine et SCS vers le centre métallique U(IV) conduit à une charge de Mulliken de +1,2 pour l'ion métallique (contre -0,6 pour le centre carbénique) avec une configuration électronique  $(7s,7p)^{0,31}(6d)^{1,75}(5f)^{2,75}$  (Tableau 6). Ces charges indiquent une participation covalente de l'ion uranium dans la stabilisation des paires libres  $\sigma$  et  $\pi$  du carbène. Comme le montre la Figure 5, les orbitales de Kohn–Sham décrivant l'interaction entre l'uranium et le carbone montrent un important mélange avec les paires libres du soufre (voir HOMO–4 par exemple), rendant difficile l'évaluation de l'implication des orbitales de valence de l'uranium dans la liaison double U=C. L'analyse des orbitales naturelles « Naturel Bond Orbital » (NBO) a donc été réalisée afin de fournir une image chimiquement pertinente et plus localisée de l'interaction U=C et d'éviter la surestimation de la covalence habituellement rencontrée lors de l'analyse de population de Mulliken. Comme dans le complexe  $[U(SCS)(BH_4)_2(THF)_2]$ , la structure de Lewis comprenant une liaison double uranium-carbone est la plus proche de celle du complexe entièrement délocalisé. Les NBOs décrivant la double liaison U=C engagent les deux doublets libres sur l'atome de carbone et les orbitales hybrides de valence de l'uranium (Figure 6).



**Figure 6**

La liaison  $\sigma$  U=O résulte de la donation de la paire libre  $sp^{2,34}$  du carbone (81,7%) vers l'orbitale vacante de l'uranium (18,3%) qui possède un caractère 6d à hauteur de 29,4% et 5f de 52,0%. D'autre part, la liaison  $\pi$  U=O se caractérise par le recouvrement d'une orbitale 2p pure du carbone (84,3%) et de l'orbitale hybride du métal (15,7%) constituée de 47,6% de 6d et 41,7% de 5f. Ces données indiquent clairement la formation d'une liaison polarisée double. Fait intéressant, la participation des orbitales du métal est similaire dans les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ , montrant que les deux liaisons présentent la même quantité de covalence.

**Tableau 6** Analyses Mulliken et NBO de I–IV

Configuration Electronique			Charges de Mulliken		Charges de NBO		M=C Indice de liaison de Wiberg
Mulliken		NBO	q <sub>M</sub>	q <sub>C</sub>	q <sub>M</sub>	q <sub>C</sub>	
I	(7s,7p) <sup>0,31</sup> (6d) <sup>1,75</sup> (5f) <sup>2,75</sup>	(7s,7p) <sup>0,62</sup> (6d) <sup>1,54</sup> (5f) <sup>2,88</sup>	+1,2	−0,6	+0,9	−1,6	0,88
II	(7s,7p) <sup>0,41</sup> (6d) <sup>1,86</sup> (5f) <sup>2,82</sup>	(7s,7p) <sup>0,55</sup> (6d) <sup>1,54</sup> (5f) <sup>2,89</sup>	+0,9	−0,7	+1	−1,6	0,86
III	(5s,5p) <sup>2,13</sup> (4d) <sup>2,5</sup>	(5s,5p) <sup>0,98</sup> (4d) <sup>2,51</sup>	+0,64	−0,5	+0,5	−1,5	0,89
IV	(5s,5p) <sup>1,31</sup> (4d) <sup>2,56</sup>	(5s,5p) <sup>0,81</sup> (4d) <sup>2,50</sup>	+0,1	−0,9	+0,7	−1,5	0,79
Répartition σ <sub>M=C</sub> NBO			Répartition π <sub>M=C</sub> NBO				
Métal		Carbone	Métal			Carbone	
I	18,3% (29,4% 6d, 52,0% 5f)	81,7% (sp <sup>2,34</sup> )	15,7% (47,6% 6d, 41,7% 5f)			84,3% (pure p)	
II	17,4% (28,3% 6d, 45,9% 5f)	82,6% (sp <sup>2,28</sup> )	15,5% (47,0% 6d, 48,3% 5f)			84,5% (pure p)	
III	18,2% (53,6% 4d)	81,8% (sp <sup>1,52</sup> )	17,0% (53,6% 4d)			83% (pure p)	
IV	19,2% (54,4% 4d)	80,8% (sp <sup>1,62</sup> )	9,6% (47,0% 4d)			90,4% (pure p)	

La liaison  $\sigma$  U=C résulte de la donation de la paire libre  $sp^{2.34}$  du carbone (81,7%) vers l'orbitale vacante de l'uranium (18,3%) qui possède un caractère 6d à hauteur de 29,4% et 5f de 52,0%. D'autre part, la liaison  $\pi$  U=C se caractérise par le recouvrement d'une orbitale 2p pure du carbone (84,3%) et de l'orbitale hybride du métal (15,7%) constituée de 47,6% de 6d et 41,7% de 5f. Ces données indiquent clairement la formation d'une liaison polarisée double. Fait intéressant, la participation des orbitales du métal est similaire dans les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$ , montrant que les deux liaisons présentent la même quantité de covalence. Les orbitales 5f et 6d de l'uranium ont le même poids dans la liaison  $\pi$  avec le centre carbénique (environ 45%), tandis que l'implication des orbitales 6d dans la liaison  $\sigma$  U=C est moins prononcée (environ 28% contre 50% de 5f dans l'orbitale hybride du métal). Sur la base de ces résultats, les quatre électrons de la liaison double U=C sont distribués dans le complexe **I** de la façon suivante : 0,68 électron est situé sur l'uranium, alors que les autres électrons (3,32) sont portés par l'atome de carbone. Comme l'atome de carbone conserve la plupart de la densité électronique, le centre carbénique est nucléophile ( $q_c = -1,6$  contre  $q_u = +0,9$ ). L'indice de liaison de Wiberg pour la liaison U=C de 0,88 confirme que, malgré la polarisation de la liaison, l'ordre de liaison est plus grand dans **I** que dans les complexes alkyles de l'uranium(IV) (par exemple l'indice de liaison de Wiberg pour U-C dans  $[U(Cp)_2(CH_3)_2]$  est de 0,70).

La structure électronique de **I** peut être comparée à celle de son homologue du zirconium **III**, modèle du composé  $[Zr(SCS)Cl_2(py)_2]$ .<sup>9</sup> Les résultats de l'analyse Mulliken et NBO sont résumés dans le Tableau 6. L'indice de liaison de Wiberg de la liaison double Zr=C est de 0,89 pour **III** et suggère clairement une correspondance des modes de liaison dans les deux complexes. Ceci est encore confirmé par la participation des orbitales de valence du carbone et du métal dans les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  M=C (M = Zr, U) en NBOs. En effet, la liaison  $\pi$  U=C dans **I** a une polarisation similaire à la liaison  $\pi$  Zr=C dans **III**, l'absence d'orbitales f dans la couche de valence du zirconium est contrebalancée par une plus grande implication des orbitales 4d, 5s, et 5p du métal.

L'influence de la sphère de coordination de l'ion métallique sur l'interaction métal-carbène a été étudiée en examinant les effets du remplacement des ligands chlorure et pyridine dans **I** et **III** par des groupements cyclopentadiényle (**II** et **IV**, respectivement). Les analyses Mulliken et NBO mettent en évidence que la représentation du système U=C ne varie pas lors de changements de l'environnement de la sphère de coordination du centre métallique : l'indice de liaison de Wiberg de la liaison double U=C (0,88 dans **I** contre 0,86



dans **II**), la polarisation des liaisons, et la participation des orbitales 5f et 6d de l'uranium restent inchangés (Tableau 6). En conséquence, la longueur de la liaison uranium-carbone est très peu modifiée (2,33 Å pour **I** contre 2,36 Å pour **II**), ce qui est en accord avec les données recueillies par diffraction des rayons X pour **12** et **19** (Tableau 5). En revanche, le même changement dans la sphère de coordination du zirconium induit un allongement de la liaison Zr–C de 0,079 Å (2,172(2) Å dans [Zr(SCS)Cl<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] et 2,251(2) Å dans **IV**). Par le calcul, cet étirement de la liaison est bien reproduit (Zr–C = 2,21 Å pour **III** contre 2,27 Å pour **IV**) et l'indice de liaison de Wiberg pour la liaison double Zr=C baisse de 10% en passant de **III** à **IV**, montrant une sensibilité importante de liaison Z=C vis-à-vis du changement de l'environnement du centre métallique. Fait important, cette modification des groupements n'a aucun effet sur la liaison  $\sigma$  Zr=C; l'orbitale  $\sigma$  (NBO) de la liaison Zr=C est même légèrement plus covalente dans **IV** que dans **III** avec une plus grande participation des orbitales du zirconium (19,2% dans **IV** contre 18,2% dans **III**). Cependant, la liaison  $\pi$  Zr=C est nettement plus faible pour **IV**, avec 90,4% de la densité électronique localisée sur l'atome de carbone central (par rapport à 83,0% dans **III**). Cette diminution de la covalence a été attribuée à la présence des ligands cyclopentadiényle qui déstabilisent l'orbitale vacante impliquée dans la donation des électrons de la paire libre 2p du carbène vers l'ion zirconium(IV) (Figure 7).<sup>9</sup>

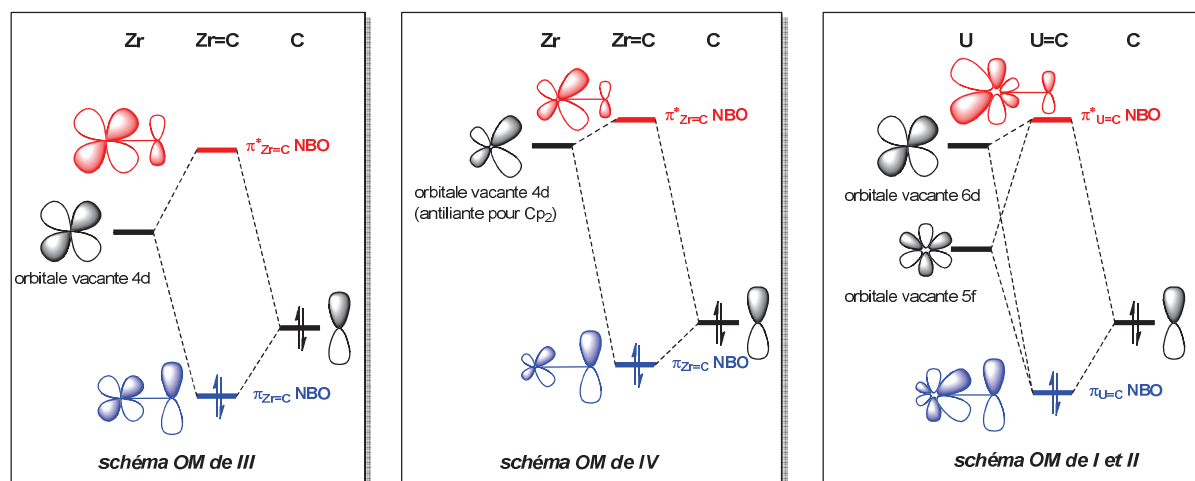


Figure 7

Le transfert d'électrons du ligand dianionique carbénique à l'ion métallique  $d^0$  est responsable de la formation de la liaison double métal-carbone. En tant que telle, la force de la double liaison dépend du caractère électro-attracteur du fragment métallique. L'étude expérimentale des complexes **7–22** et l'analyse électronique de la structure des complexes **I–IV** montrent clairement que cette règle s'applique à l'ion zirconium(IV) mais non à l'ion uranium(IV). Bien que les orbitales 5f soient plus radialement contractées que les orbitales 6d, les OA 5f sont plus faibles en énergie dans l'uranium et peuvent conduire à un meilleur recouvrement angulaire dans les systèmes de symétrie contrainte. En conséquence, les sept orbitales 5f jouent un rôle "tampon" pour engager des interactions covalentes avec le carbone central pour stabiliser les paires libres du carbène nucléophile (Figure 7).

En conclusion, les calculs théoriques, en accord avec les données cristallographiques, montrent que la liaison  $U=C$  présente un caractère covalent semblable à celui de la liaison  $M=C$  dans les complexes analogues des métaux de transition. D'autre part, les orbitales atomiques vacantes de l'actinide sont engagées dans des interactions covalentes avec le centre carbénique, de façon à mieux stabiliser les orbitales de valence du carbène. Il en résulte que, contrairement à ce qui est observé avec les complexes des métaux de transition, les modifications de la sphère de coordination de l'ion uranium(IV) ont peu d'influence sur la liaison  $U=C$ .

## C. Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) et (V)

Les deux voies possibles de synthèse des complexes carbéniques de l'uranium(III) et (V) ont été explorées : l'oxydation ou la réduction de composés carbéniques de l'uranium(IV) et la coordination du ligand SCS sur des précurseurs aux degrés d'oxydation +3 ou +5. La synthèse et la caractérisation de complexes de l'uranyle(VI) seront présentées dans le chapitre suivant.

### • Tentatives d'oxydation et de réduction de complexes carbéniques de l'uranium(IV)

Les complexes mono-, bis- et tris-carbéniques  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**),  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) et  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**), ainsi que le composé bis(pentaméthylcyclopentadiénylique)  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$  (**20**) ont été soumis à l'action de divers agents oxydants ou réducteurs.

#### ○ Tentatives d'oxydation des complexes $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$ (**12**) et $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$ (**8**)

Le complexe **12** anionique semble être un bon candidat pour subir une oxydation monoélectronique conduisant au dérivé de l'uranium(V) correspondant  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$ . Une telle oxydation du complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{NCN}^{\text{TMS}})\text{Cl}_3]$  par un demi-équivalent de  $\text{I}_2$  a été réussie par le groupe de Liddle en 2011,<sup>18</sup> et le composé obtenu  $[\text{U}(\text{NCN}^{\text{TMS}})\text{Cl}_2(\text{I})]$  réagit avec  $\text{I}_2$  pour donner le complexe de l'uranium(IV)  $[\text{U}\{\text{C}(\text{I})(\text{P}(=\text{NTMS})_2\text{Ph}_2)_2\}\text{Cl}_{2,5}(\text{I})_{0,5}]$ . Les réactions de **12** avec  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  et  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  dans le THF- $d_8$  ne fournissent pas de produits de l'uranium identifiés ; les spectres de RMN indiquent la formation de  $\text{SCH}_2\text{S}$  deutéré sur le carbone central et ne montrent pas de signaux larges caractéristiques des composés de l'uranium(V).

En présence de  $\text{I}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ,  $\text{Me}_3\text{NO}$ ,  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$ ,  $\text{AgI}$  et  $\text{CuCl}$ , le complexe **8** est totalement transformé en produits non identifiés. La précipitation de cuivre et d'argent métallique semble indiquer que **8** a été oxydé en un composé instable dans le milieu réactionnel.

○ Tentatives d'oxydation et de réduction du complexe  
[Li(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[U(SCS)<sub>3</sub>] (**7**)

La double charge négative du complexe tris-carbénique (**7**) est favorable à son oxydation qui semble effectivement avoir lieu en présence de I<sub>2</sub> ou AgI mais pour donner, ici encore, des produits non identifiés. La formation de SCH<sub>2</sub>S deutéré et la précipitation d'argent métallique sont observées.

Le traitement de **7** par TIBPh<sub>4</sub> dans le THF ne conduit pas à un produit d'oxydation mais au mélange du composé bis-carbénique **8** et de Tl<sub>2</sub>SCS (**6**) qui, comme Li<sub>2</sub>SCS (**3**), n'est pas stable dans le THF et est transformé en mono-anion TlSCHS, détecté par RMN (Schéma 15).

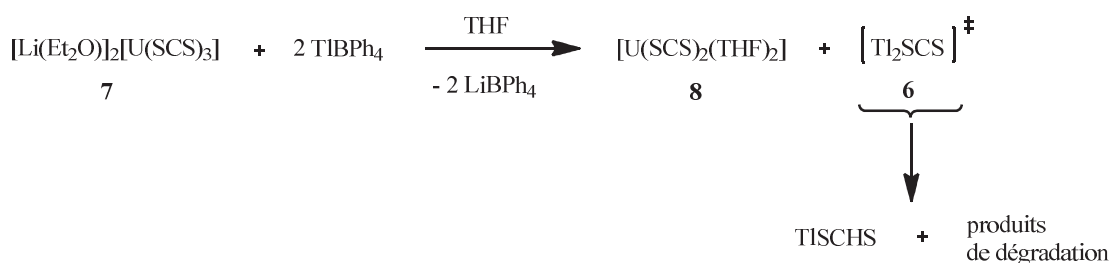
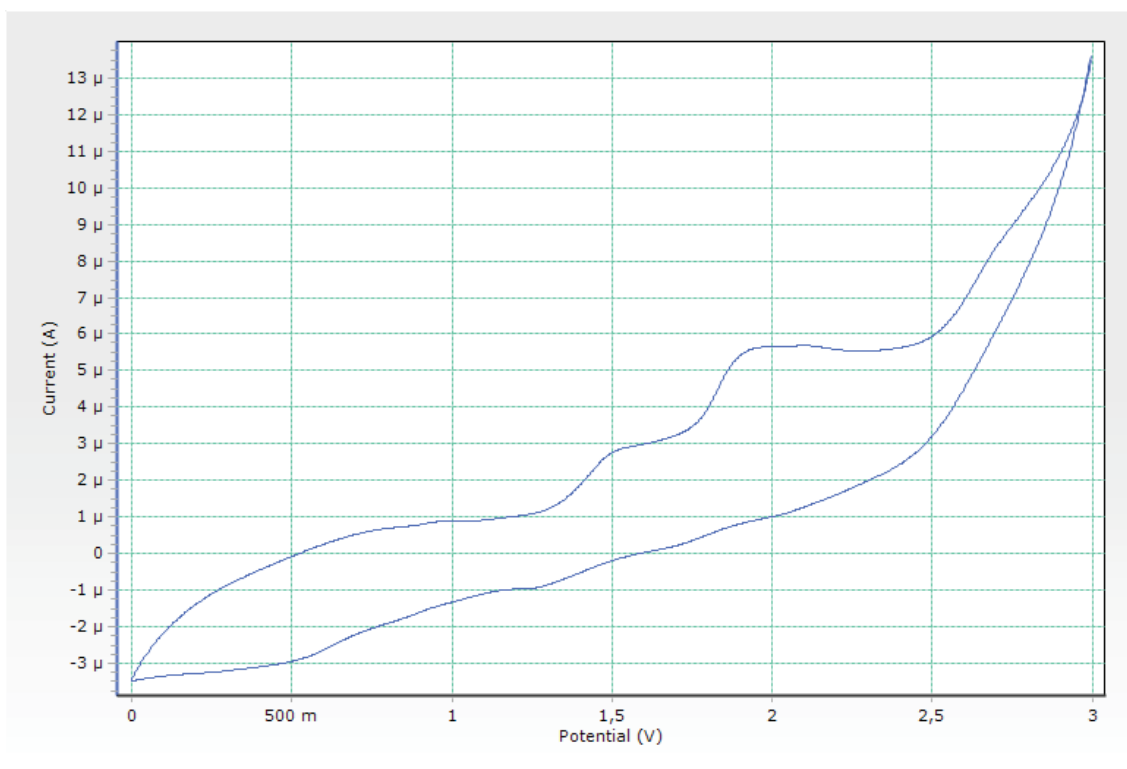


Schéma 15

Le complexe **7** a aussi fait l'objet d'une tentative de réduction par l'amalgame de sodium dans le THF. Après quelques minutes à 20 °C, la couleur de la solution vire de l'orange au marron foncé et une bille de mercure s'est formée. Les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P montrent la décoordination du ligand SCS et la formation de plusieurs dérivés du ligand libre désulfurés. L'étude électrochimique du complexe **7** par voltamétrie cyclique confirme le caractère irréversible des processus d'oxydation et de réduction (Figure 8).



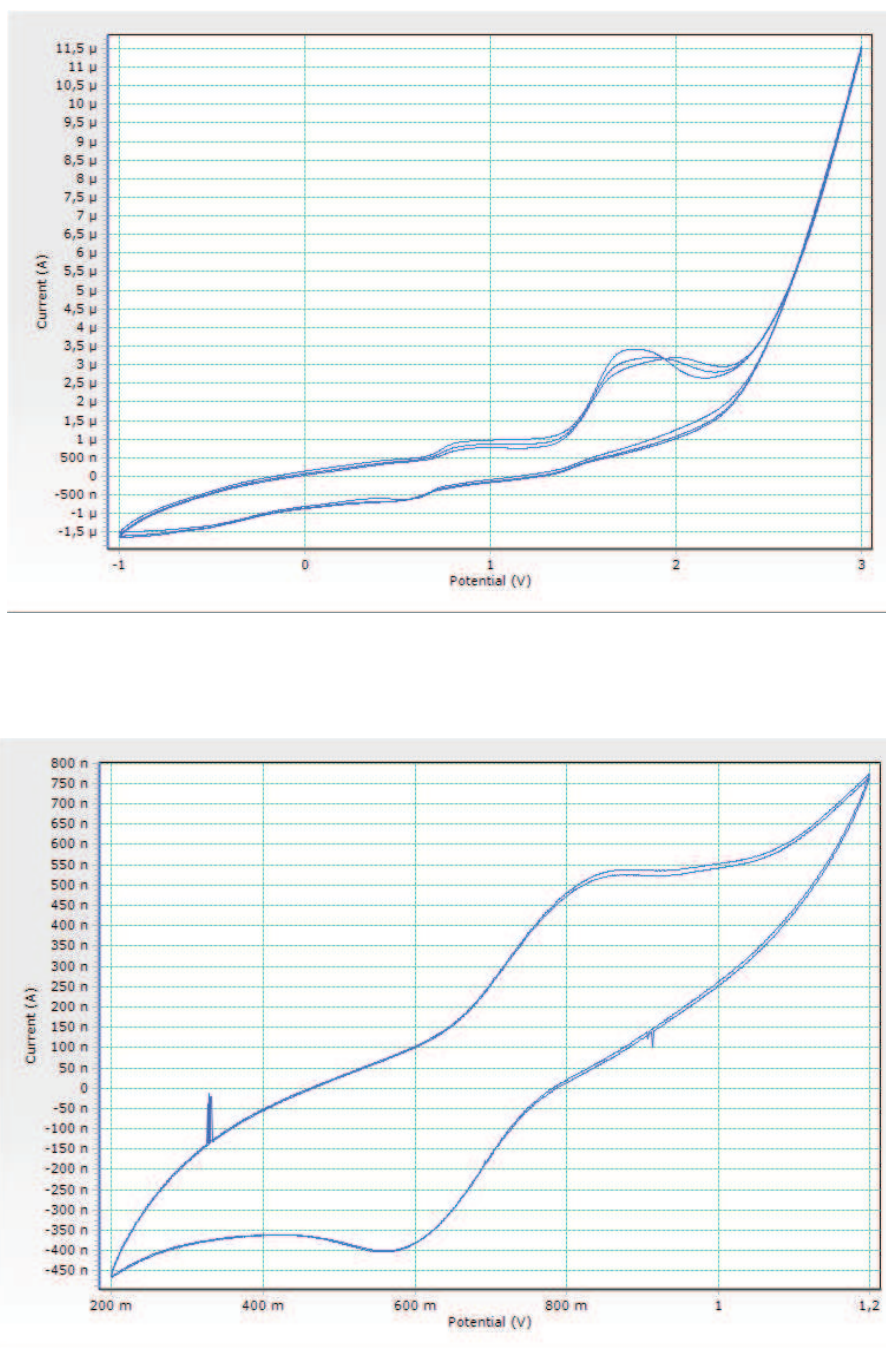
**Figure 8** Diagramme de voltamétrie cyclique du complexe **7** enregistré avec une vitesse de balayage de 0,3 V/s avec une électrode d'argent et  $(\text{N}^i\text{Bu}_4)(\text{PF}_6)$  comme sel de fond

#### ○ Tentatives d'oxydation du complexe $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$ (**20**)

Les complexes imidures  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(=\text{NR})(\text{THF})_n]$  ( $n = 0, 1$ ) au degré d'oxydation +4 ont été oxydés en présence d'un excès de  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{F}, \text{Br}, \text{OTf}, \text{SPh}$  et  $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ) dans le toluène à 120 °C pour former les complexes  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(=\text{NR})\text{X}]$ .<sup>19</sup> Cette méthode n'a pu être suivie avec le complexe **20** qui se dégrade dans le toluène à plus de 100 °C et qui, en présence d'un excès (cinq ou neuf équivalents) de  $\text{CuCl}$ , est rapidement transformé en dérivé chlorure  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$  dans le THF ou le toluène.

Les réactions de **20** avec les oxydants  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$  et  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$  provoquent la dégradation du complexe et la libération de  $\text{SCH}_2\text{S}$  deutéré. Cependant, le diagramme de voltamétrie cyclique de **20** dans le THF, en présence de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  comme sel de fond et à la vitesse de balayage de 0.3 V/s (Figure 9), semble indiquer la présence d'un processus d'oxydation réversible, suggérant que l'espèce pentavalente  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]^+$  peut être stable et isolable. Cette oxydation réversible se situe à un potentiel d'environ -0,1 V par rapport au couple  $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2$ , montrant qu'un sel de ferrocénium pourrait être utilisé comme agent oxydant. Il est possible que lors de la réaction de **20** et  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2][\text{PF}_6]$ , la présence de l'anion

$\text{PF}_6^-$  induit des réactions parasites comme la formation du dérivé fluoré  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})\text{F}]$  instable. Des travaux plus approfondis sont nécessaires pour trouver le bon agent oxydant afin d'isoler un complexe de l'uranium(V).



**Figure 9** Diagrammes de voltamétrie cyclique du complexe 20 enregistrés avec une vitesse de balayage de 0,3 V/s et  $(\text{N}^t\text{Bu}_4)(\text{PF}_6)$  comme sel de fond.

- **Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium à partir de précurseurs aux degrés d'oxydation +3 et +5**

Deux précurseurs à chacun des degrés d'oxydation +3 et +5 ont été considérés. Le triiodure  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  et ses dérivés cyclopentadiényliques sont les plus utilisés dans la chimie de l'uranium(III),<sup>20</sup> tandis que notre laboratoire a montré que le ligand cyclooctatétraényle stabilise le degré d'oxydation +5 des complexes  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_3]$  et  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_2][\text{BPh}_4]$ .<sup>21</sup>

- **Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) à partir de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  et  $[\text{U}(\text{Cp}^*)\text{I}_2]$**

La réaction de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  avec un équivalent de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) a été menée selon le procédé décrit pour la synthèse de  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  à partir de  $\text{UCl}_4$  (Chapitre II, schéma 11), qui permet d'éviter la protonation de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) en  $\text{LiSCHS}$  (**1**) dans le THF. L'addition d'une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  dans le toluène ou l'éther diéthylique à une solution concentrée de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  dans le THF entraîne un changement de couleur du mélange, du bleu royal au bleu sombre, et le spectre de RMN  $^1\text{H}$  indique la formation d'un complexe carbénique caractérisé par trois singulets à 29,45 (*o*-Ph), 13,66 (*m*-Ph) et 12,06 (*p*-Ph) ppm. Ce complexe, qui a également été obtenu en traitant  $[\text{UI}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$  par  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**), est vraisemblablement le composé de l'uranium(IV) neutre  $[\text{U}(\text{SCS})\text{I}_2(\text{THF})_2]$  ou « ate »  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{I}_3(\text{THF})]$ , analogues des chlorures **11** et **12**.

Le même traitement de  $[\text{U}(\text{Cp}^*)\text{I}_2]$ , fabriqué *in situ* dans le THF à partir de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  et  $\text{KCp}^*$ , par  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) conduit également au composé  $[\text{U}(\text{SCS})\text{I}_2(\text{THF})_2]$  ou au dérivé « ate » correspondant, ainsi qu'à la formation du produit de couplage  $(\text{Cp}^*)_2$ .<sup>22</sup>

Ces résultats indiquent que les complexes carbéniques de l'uranium(III) ne sont pas stables vis-à-vis de leur oxydation en dérivés de l'uranium(IV). Cette instabilité peut résulter d'une réaction de dismutation. La même observation a été faite par le groupe de Liddle qui a obtenu en 2010 le complexe  $[\text{U}(\text{NCN}^{\text{Mes}})_2]$  avec un dépôt d'uranium métallique lors de la réaction de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  avec  $\text{Li}_2\text{NCN}^{\text{Mes}}$ .<sup>23</sup>

○ **Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(V) à partir de [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] et [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>]**

Les réactions de protonolyse des ligands amidure de [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] et [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][BPh<sub>4</sub>] avec un équivalent de SCH<sub>2</sub>S dans le THF conduisent au même complexe de l'uranium(IV) [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**) comme produit majoritaire. Ce composé est obtenu en 4 ou 48 heures à 20 °C à partir du précurseur cationique ou neutre, respectivement. De telles réductions U(V) → U(IV) ont été observées lors des réactions de [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] avec les molécules XH conduisant aux dérivés [U(COT)X<sub>2</sub>] (X = acac, S<sup>i</sup>Pr), tandis que le complexe alcoxyde de l'uranium(V) [U(COT)(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>] a été synthétisé avec un très bon rendement en traitant [U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] par l'isopropanol.<sup>24,21b</sup> Les facteurs qui déterminent la stabilité des complexes de l'uranium(V) sont encore mal définis.



En conclusion, ces résultats montrent que les composés carbéniques présentés dans le chapitre précédent sont de bons précurseurs de nouveaux dérivés carbéniques de l'uranium(IV) et confirment la stabilité de la liaison  $U^{IV}=C$ . Une variété de composés carbéniques mono- et biscyclopentadiényles et monocyclooctatétraényliques a été synthétisée et caractérisée. Seuls des complexes carbéniques de l'uranium au degré d'oxydation +4 ont pu être isolés ; les tentatives de synthèse de composés aux degrés d'oxydation +3 et +5 ont échoué. Les composés de l'uranium(III) semblent très instables vis-à-vis des réactions d'oxydation et de désulfurisation du ligand SCS. En revanche, le comportement électrochimique de  $[U(Cp^*)_2(SCS)]$  (**20**) et la caractérisation récente du complexe  $[U(NCN^{TMS})Cl_2(I)]$  par l'équipe de Liddle<sup>18</sup> indiquent que les complexes carbéniques de l'uranium(V) sont accessibles, suivant le choix judicieux des ligands ancillaires et des agents oxydants.

L'analyse théorique par DFT de composés mono carbéniques analogues de l'uranium(IV) et du zirconium(IV) révèle la forte polarisation de la liaison double  $M=C$  ( $M = U, Zr$ ), renseigne sur la nature des interactions  $\sigma$  et  $\pi$  dans cette liaison, et montre le rôle important des orbitales f. L'influence des ligands ancillaires sur l'interaction métal-carbène a été étudiée en examinant les effets du remplacement des ligands chlorure et pyridine par des groupements cyclopentadiényle. Les analyses Mulliken et NBO montrent que la liaison  $U=C$ , contrairement à la liaison  $Zr=C$ , n'est pas modifiée par le changement d'environnement du centre métallique.

- 
- <sup>1</sup> (a) Le Maréchal, J. F. le; Ephritikhine, M.; Folcher, G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 85.  
(b) Gradoz, P.; Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 107.  
(c) Jantunen, K. C.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B. *Organometallics*, **2004**, *23*, 2186.  
(d) Clark, D. L.; Gordon, J. C.; Huffman, J. C.; Watkin, J. G.; Zwick, B. D. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 495.
- <sup>2</sup> Gamer, M. T.; Rastätter, M.; Roesky, P. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2269.
- <sup>3</sup> Davis, K. B.; Harris, T. D.; Castellani, M. P.; Golen, J. A.; Rheingold, A. L. *Organometallics*, **2007**, *26*, 4843.
- <sup>4</sup> Drouin, S. D.; Foucault, H. M.; Yap, G. P. A.; Fogg, D. E. *Organometallics*, **2004**, *23*, 2583.
- <sup>5</sup> Leclerc, B.; Kabre, T. S. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1975**, *31*, 1675.
- <sup>6</sup> Arliguie, T.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 195.
- <sup>7</sup> Spirlet, M. R.; Rebizant, J.; Apostolidis, C.; Kanellakopulos, B. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *48*, 2135.
- <sup>8</sup> Cantat, T.; Arliguie, T.; Noël, A.; Ephritikhine, M.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963.
- <sup>9</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2006**, *25*, 6030.
- <sup>10</sup> (a) Seyferth, D. *Organometallics*, **2004**, *23*, 3562.  
(b) Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2006**, 2501.
- <sup>11</sup> Arliguie, T.; Baudry, D.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Le Maréchal, J. F. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 569.
- <sup>12</sup> (a) Baudry, D.; Bulot, E.; Ephritikhine, M.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 279.  
(b) Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 850.  
(c) Arliguie, T.; Baudry, D.; Ephritikhine, M.; Nierlich, M.; Lance, M.; Vigner, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1019.  
(d) Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Organometallics*, **2003**, *22*, 3000.  
(e) Leverd, P. C.; Arliguie, T.; Lance, M.; Nierlich, M.; Vigner, J.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 501.
- <sup>13</sup> Arliguie, T.; Baudry, D.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Le Maréchal, J. F. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 569.
- <sup>14</sup> Arliguie, T.; Thuéry, P.; Fourmigué, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4502.
- <sup>15</sup> Cantat, T.; Mézailles, N.; Auffrant, A.; Le Floch, P. *Dalton Trans.* **2008**, 1957.
- <sup>16</sup> (a) Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal–Ligand Multiple Bonds*, Wiley–Interscience, New York, **1988**.  
(b) Hill, A. F. in: Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 7, Pergamon, Oxford, **1995**, p. 299.  
(c) Che, C. M.; Ho, C. M.; Huang, J. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2145.  
(d) Vignolle, J.; Catton, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333.  
(e) Öfele, K.; Tosh, E.; Taubmann, C.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3408.  
(f) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206–207*, 237.
- <sup>17</sup> Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2494.

- 
- <sup>18</sup> Cooper, O. J.; Mills, D. P. ; McMaster, J.; Moro, F.; Davies, E. S.; Lewis, W. ; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2385.
- <sup>19</sup> (a) Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11914.  
(b) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272.  
(c) Graves, C. R.; Scott, B. L.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *Organometallics*, **2008**, *27*, 3335.
- <sup>20</sup> Avens, L. R.; Bott, S. G.; Clark, D. L.; Sattelberger, A. P.; Watkin, J. G.; Zwick, B. *Inorg. Chem.* **1994** , *33*, 2248.
- <sup>21</sup> (a) Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1993**, 1566.  
(b) Boisson, C.; Berthet, J. C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 947.
- <sup>22</sup> Zybill, C.; Muller, G. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2489.
- <sup>23</sup> Cooper, O. J.; McMaster, J.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5074.
- <sup>24</sup> Boisson, C.; Berthet, J. C.; Ephritikhine, M.; Lance, M.; Nierlich, M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 249.



## **Chapitre IV**

### **Complexes alkyles et carbénique**

#### **de l'ion uranyle**

## Chapitre IV : Complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle

Nos essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) et (V) furent sans succès, les seuls composés de l'uranium identifiés au cours de ces tentatives étant au degré d'oxydation +4. Ce résultat n'est pas surprenant dans la chimie de l'uranium où les complexes tri-<sup>1</sup> et pentavalents<sup>2</sup> comportant des liaisons métal-carbone restent peu nombreux, principalement à cause de leur instabilité vis-à-vis des réactions d'oxydation et de réduction.<sup>3</sup> Un autre défi encore plus difficile dans la chimie des actinides est la synthèse et la caractérisation de tels complexes au degré d'oxydation +6, en particulier ceux des ions actinyles  $AnO_2^{2+}$ .

Les composés de l'uranyle ont connu durant ces dernières années un développement spectaculaire avec la découverte d'assemblages supramoléculaires et de matériaux ayant des formes et des topologies sans précédent, comme les nanotubes<sup>4</sup> et nanosphères,<sup>5</sup> élaborés en utilisant des templates organiques et d'autres ions métalliques dans des conditions hydrothermales. L'autre progrès majeur concerne la synthèse de nouveaux précurseurs et leur utilisation en milieu organique anhydre, révélant des structures et propriétés chimiques inédites qui ont bouleversé les idées habituellement admises sur la géométrie de coordination et la stabilité de l'ion  $UO_2^{2+}$ . Cependant, parmi les milliers de complexes de l'uranyle caractérisés, seule une poignée de ces composés possédant une liaison uranium-carbone a été identifiée.<sup>6</sup> Les premiers essais de synthèse de ces complexes datent pourtant du 19<sup>ème</sup> siècle, avec les réactions de  $[UO_2Cl_2]$  et les réactifs de Frankland ou Grignard,<sup>7</sup> et plus récemment les organolithiens.<sup>8</sup> Ces tentatives ont échoué à cause de la réduction  $U^{VI} \rightarrow U^V$  par le ligand alkyle.<sup>9</sup> A côté de quelques complexes de l'uranium(VI) comportant des ligands NHC,<sup>6a,b</sup> seuls deux composés de l'ion uranyle avec des ligands  $\pi$ -organométalliques ou alkyles ont été observés à ce jour : le composé cyclopentadiénylique  $[NEt_4]_2[UO_2(C_5Me_5)(CN)_3]^{6c}$  et le complexe alkyle  $[UO_2(NCHN^{TMS})Cl]_2$  et ses dérivés.<sup>10</sup> Il est intéressant de noter que le complexe cyclopentadiénylique n'a pas été obtenu en traitant un précurseur  $[UO_2X_2]$  par l'anion  $[C_5Me_5]^-$ , une réaction qui représente en fait une voie facile vers le dérivé de l'uranyle pentavalent correspondant  $[UO_2X]_2$ ,<sup>9</sup> mais fut isolé par réaction du métallocène  $[NEt_4]_2[UO_2(C_5Me_5)_2(CN)_5]$  avec l'oxyde de pyridine.<sup>6c</sup> Par ailleurs, aucune tentative de transformation du composé  $[UO_2(NCHN^{TMS})Cl]_2$  en dérivé carbénique  $[UO_2(NCN^{TMS})]$  ne

semble avoir été tentée, et il n'existe aucun complexe de l'uranium(VI) comportant une liaison double uranium-carbone, alors que les composés oxo et imidures se sont considérablement développés au cours des dernières années.<sup>11</sup>

## A. Synthèse et caractérisation des complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle

Les synthèses sont résumées sur le Schéma 1.

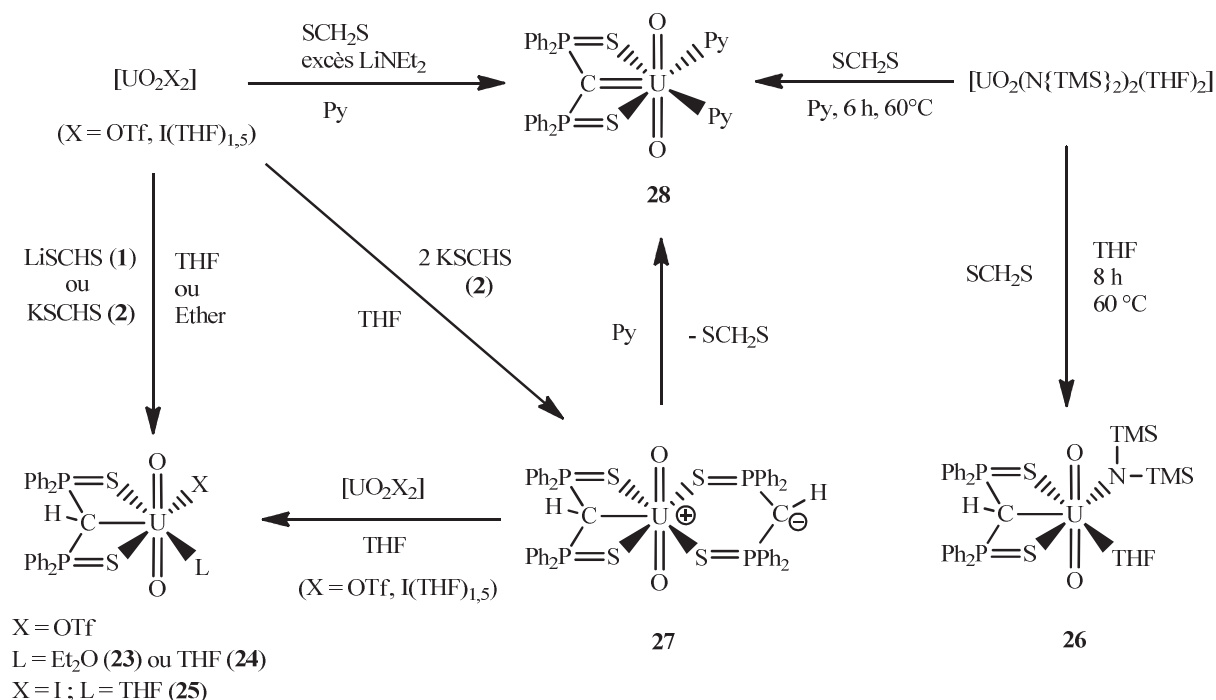


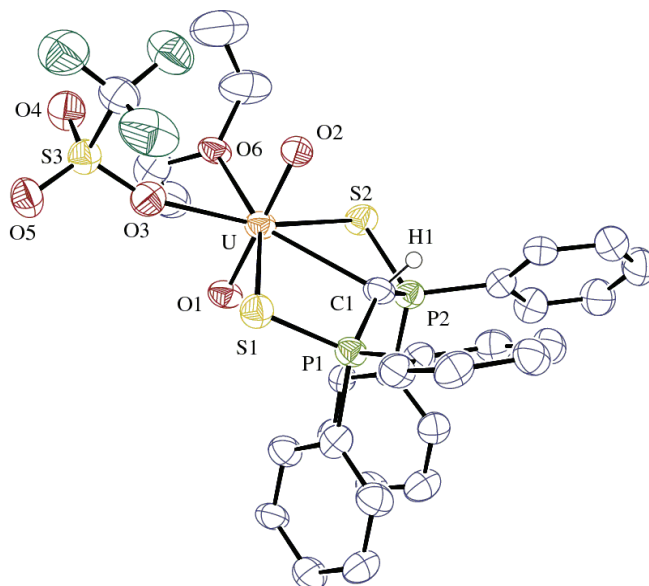
Schéma 1

### • Synthèse des complexes $[UO_2(SCHS)(OTf)(L)]$ ( $L = Et_2O$ (**23**), THF (**24**))

Le complexe mono-alkyle de l'uranium(VI)  $[UO_2(SCHS)(OTf)(Et_2O)]$  (**23**) a été synthétisé en traitant  $[UO_2(OTf)_2]$  par un équivalent de LiSCHS (**1**) préparé *in situ* dans l'éther diéthylique. La réaction est immédiate à 20 °C, comme le montre le changement de couleur de la solution, du jaune au rouge. Des cristaux orange foncé de **23** apparaissent après quelques minutes et sont isolés avec un rendement de 65% après filtration et lavages au toluène et à l'éther diéthylique. Le rendement a été amélioré jusqu'à 72% lorsque **1** a été préparé dans le THF à partir de SCH<sub>2</sub>S et un équivalent de LiCH<sub>2</sub>TMS, puis séché sous vide et redissous dans l'éther diéthylique avant l'addition du triflate d'uranyle.



Une vue du complexes **23** est montrée sur la Figure 1, tandis que les distances et angles sont répertoriés dans le Tableau 1.



**Figure 1** Vue ORTEP du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{Et}_2\text{O})]$  (**23**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis, à l'exception de celui porté par C(1).

Le complexe adopte la géométrie classique de bipyramide pentagonale avec le plan équatorial défini par les atomes U, C(1), S(1), S(2), O(3) et O(6) (déviations de 0,095 Å) perpendiculaire au fragment linéaire  $\text{UO}_2$ . Le déplacement du carbone C(1) hors du plan contenant le métal et les quatre autres atomes coordonnés dans le plan équatorial, égal à 0,327(13) Å, est beaucoup plus faible que celui de 0,88 Å mesuré dans le composé  $[\text{UO}_2(\text{NCHN}^{\text{TMS}})\text{Cl}]_2$  et ses dérivés.<sup>10</sup> Cette différence reflète le plus faible encombrement stérique du ligand SCHS par rapport à  $\text{NCHN}^{\text{TMS}}$ . En fait, le motif U–S–P–C–P–S du complexe **23** est pratiquement plan, contrairement au ligand  $\text{NCHN}^{\text{TMS}}$  dans le complexe de l'uranyle sus mentionné et le ligand SCHS dans le complexe de l'uranium(IV)  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**), qui adoptent une conformation bateau.

**Tableau 1** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le complexe [UO<sub>2</sub>(SCHS)(OTf)(Et<sub>2</sub>O)] (**23**).

<b>23</b>			
U–C(1)	2,647(12)	P(1)–C(1)	1,753(11)
U–O(1)	1,759(8)	P(2)–C(1)	1,752(12)
U–O(2)	1,764(8)	P(1)–S(1)	2,003(4)
U–O(3)	2,363(9)	P(2)–S(2)	2,017(4)
U–O(6)	2,412(8)	S(3)–O(4)	1,430(10)
U–S(1)	2,878(3)	S(3)–O(5)	1,432(9)
U–S(2)	2,887(3)	S(3)–C(26)	1,834(14)
C(1)–H(1)	0,960		
C(1)–U–S(1)	65,1(2)	U–C(1)–P(1)	99,5(5)
C(1)–U–S(2)	64,8(2)	U–C(1)–P(2)	99,2(5)
O(1)–U–O(2)	177,8(4)	U–C(1)–H(1)	111
S(1)–U–S(2)	129,30(9)	P(1)–C(1)–P(2)	136,8(7)

La distance U–C (2,647(12) Å) est plus courte que celle mesurée dans les complexes [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)Cl(THF)], [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)(μ-Cl)]<sub>2</sub> et [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)Cl(THF)] (respectivement 2,707(4), 2,691(8) et 2,701(3) Å),<sup>10</sup> et dans **15** (2,819(5) Å). Les distances U–S (en moyenne 2,882(6) Å) sont identiques à celles trouvées dans **15** (2,889(9) Å). Les distances U=O (1,759(8) et 1,764(8) Å) sont légèrement plus courtes que celles observées dans les complexes [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)(μ-Cl)]<sub>2</sub> et [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)Cl(THF)] (respectivement 1,789 et 1,780 Å).<sup>10</sup> Le spectre infrarouge montre une bande O=U=O à 929 cm<sup>-1</sup>, qui se trouve dans la même gamme de vibrations d'élongation que celles des complexes de l'uranyle comportant le ligand NCHN<sup>TMS</sup> (908, 918 et 924 cm<sup>-1</sup>).<sup>10</sup>

Le choix du solvant dans la réaction précédente est important puisque l'utilisation du THF à la place de l'éther diéthylique conduit à la formation du complexe [UO<sub>2</sub>(SCHS)(OTf)(THF)] (**24**), minoritaire, et du complexe bis-alkyle [UO<sub>2</sub>(SCHS)<sub>2</sub>] (**27**), majoritaire. Le complexe **24** ne peut être isolé de cette façon car ces deux complexes possèdent la même solubilité. Au cours de la réaction, de faibles quantités de SCH<sub>2</sub>S et du complexe carbénique [UO<sub>2</sub>(SCS)(THF)<sub>2</sub>] sont aussi produites, résultant vraisemblablement de la déprotonation du ligand SCHS du complexe **24** ou **27** par l'anion SCHS<sup>-</sup>, ce qui explique la formation de SCH<sub>2</sub>S non deutéré lorsque la réaction se déroule dans le THF-*d*<sub>8</sub>. Cette

observation a également été faite lorsque le monoanion KSCHS (**2**) a été utilisé à la place de LiSCHS. Le complexe **23** dissout dans le THF ne subit pas de réarrangement en triflate d'uranyle et **27**, mais donne quantitativement le complexe **24** qui peut être ainsi isolé par simple déplacement du ligand Et<sub>2</sub>O de **23** dans le THF.

Le complexe **24** se caractérise en RMN <sup>1</sup>H par un multiplet à 7,64 ppm correspondant aux hydrogènes en position *ortho* des groupes phényle et un multiplet à 7,10 ppm pour ceux en positions *mé*ta- et *para*-. Ces signaux ne sont pas déblindés comme ceux des complexes de l'uranium(IV) car l'uranium au degré d'oxydation +6 est diamagnétique. Du fait du couplage avec les atomes de phosphore, le signal de l'atome d'hydrogène porté par le carbone central du ligand SCHS de **24** apparaît sous la forme d'un triplet ( $J = 5,4$  Hz) à 2,90 ppm tandis que le signal correspondant des composés **1** et **2** est visible à 1,4 ppm ( $J = 2,8$  et  $2,2$  Hz, respectivement). Un seul signal est observé pour les atomes de phosphore en RMN <sup>31</sup>P, à 38,76 ppm, un déplacement comparable à ceux notés pour les composés **1** et **2** (respectivement 38,0 et 38,6 ppm). Le carbone central PCHP du ligand se présente sous la forme d'un triplet à 21,24 ppm ( $J = 93,9$  Hz) en RMN <sup>13</sup>C et se trouve dans la même gamme de déplacements chimiques que ceux des complexes [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)Cl(THF)] et [UO<sub>2</sub>(NCHN<sup>TMS</sup>)(N{TMS}<sub>2</sub>)] (respectivement 19,5 et 20,1 ppm).<sup>10b</sup>

Les réactions de [UO<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] et un équivalent de MSCHS (M = Li, K) dans le toluène donnent des précipités jaunes dont la faible solubilité peut être liée à la formation de composés polymériques dans lesquels les centres métalliques sont pontés par des ligands triflate.<sup>12</sup> La dissolution de ces produits dans le THF conduit aux complexes **24** et **27** dans les proportions 1 : 2 ; ces composés n'ont pas été séparés.

- **Synthèse du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})\text{I}(\text{THF})]$  (**25**)**

Le complexe **25** est obtenu en traitant le précurseur iodure  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  par un équivalent de MSCHS ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}$ ) dans le THF, et isolé, après filtration et extraction dans le toluène, sous la forme d'une poudre rouge. Les rendements sont de 56 et 76% avec  $\text{M} = \text{Li}$  et  $\text{K}$ , respectivement, l'élimination du sel KI étant plus facile que celle de LiI. Contrairement à la synthèse de **23** dans le THF, la formation du complexe bis-alkyle **27** n'est pas observée, seuls les composés  $\text{SCH}_2\text{S}$  et carbénique  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{THF})_2]$  sont présents en faibles quantités et sont facilement éliminés lors du lavage de la poudre par l'éther diéthylique.

Les spectres de RMN des complexes **24** et **25** sont très semblables ; seul le triplet ( $J = 8,4$  Hz) de l'atome d'hydrogène porté par le carbone central (3,04 ppm) est légèrement plus déblindé que celui du complexe **24**.

Les réactions d'échange de ligands dans le THF, qui se sont révélées très efficaces pour la synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(IV) (voir Chapitre II), ont été utilisées avec succès pour préparer de façon quantitative les complexes mono-alkyles **24** et **25** à partir d'un mélange équimolaire de **27** et  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  ou  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$ .

- **Synthèse du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)(\text{THF})]$  (**26**)**

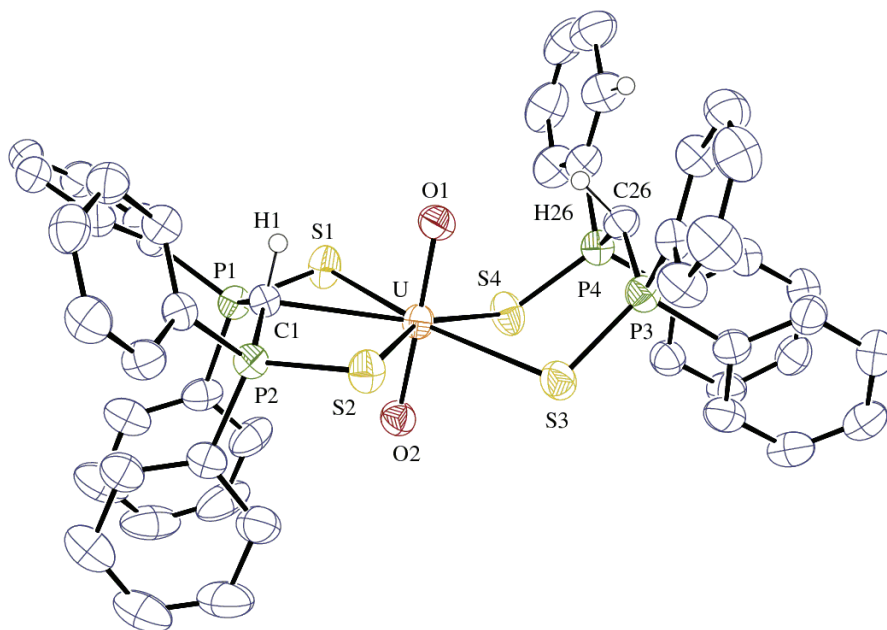
Aucune réaction n'a lieu entre le précurseur amidure  $[\text{UO}_2(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)_2(\text{THF})_x]^{13}$  et  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans le THF à la température ambiante et le composé **26** résultant de la protonolyse d'un seul ligand  $\text{N}(\text{TMS})_2$  apparaît lorsque la solution est chauffée au reflux. La formation du complexe bis-alkyle **27** et du complexe carbénique  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{THF})_2]$  n'est pas observée. Après 8 heures, la réaction n'est pas totale et le complexe **26**, dont le rendement est de 56%, n'a pas été isolé pur. Le signal de RMN de l'atome d'hydrogène sur le carbone central est un triplet ( $J = 7,8$  Hz) à 2,87 ppm qui se trouve dans la même gamme de déplacements chimiques que ceux des complexes **24** et **25**.

- Synthèse du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**)

Nous avons vu que le complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) se formait lors des synthèses des complexes mono-alkyles **23** et **24**. Ce premier composé bis-alkyle de l'ion uranyle a été préparé et isolé selon plusieurs voies.

La réaction dans le THF de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  avec deux équivalents de LiSCHS, synthétisé *in situ* à partir de  $\text{SCH}_2\text{S}$  et  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  dans le THF, conduit à une solution rouge vif qui dépose, après 6 heures à 20 °C, des cristaux rouges de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2] \cdot \text{THF}$  (**27**·THF) avec un rendement de 85%. Le complexe **27** a aussi été obtenu en traitant  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  par deux équivalents de KSCHS dans le THF ; après filtration et extraction dans le toluène, la poudre rouge de **27** est isolée avec un rendement de 64%. La diffusion lente de pentane dans une solution de **27** dans le THF conduit à la formation de cristaux rouges de **27**·THF.

Une vue du complexe **27** est montrée sur la Figure 2 ; les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 2.



**Figure 2** Vue ORTEP du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis, à l'exception de ceux portés par les carbones C(1) et C(26).

**Tableau 2** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le complexe [UO<sub>2</sub>(SCHS)<sub>2</sub>] (**27**).

<b>27•THF</b>			
U–C(1)	2,656(3)	C(26)–H(26)	1,06
U–C(26)	3,863(3)	P(1)–C(1)	1,747(3)
U–O(1)	1,767(2)	P(2)–C(1)	1,749(3)
U–O(2)	1,769(2)	P(3)–C(26)	1,732(3)
U–S(1)	2,9217(8)	P(4)–C(26)	1,719(3)
U–S(2)	2,9065(8)	P(1)–S(1)	2,0021(11)
U–S(3)	2,8293(8)	P(2)–S(2)	2,0090(11)
U–S(4)	2,8185(9)	P(3)–S(3)	2,0390(12)
C(1)–H(1)	1,03	P(4)–S(4)	2,0270(12)
C(1)–U–S(1)	63,81(6)	U–C(1)–P(1)	98,77(12)
C(1)–U–S(2)	64,43(6)	U–C(1)–P(2)	99,90(12)
O(1)–U–O(2)	178,82(10)	U–C(1)–H(1)	88
S(1)–U–S(2)	128,13(2)	P(3)–C(26)–P(4)	121,89(19)
P(1)–C(1)–P(2)	136,90(18)		

Les deux ligands SCHS sont très différents. L'un est similaire à celui observé dans le complexe **23**, ayant une conformation presque plane avec l'atome de carbone C(1) dans le plan équatorial du fragment UO<sub>2</sub>, qui contient également l'uranium et les quatre atomes de soufre (écart-type 0,063 Å). La distance U–C(1) est de 2,656(3) Å. L'autre ligand SCHS adopte une conformation bateau et un mode de liaison bidentate par les atomes de soufre S(3) et S(4). La distance U–C(26) de 3,863(3) Å est trop grande pour établir une interaction entre les atomes d'uranium et de carbone. Par conséquent, le complexe « bis-alkyle » **27** présente une structure zwitterionique avec une séparation de charges entre l'uranium cationique et le carbone C(26) anionique. Les distributions de charges au sein des deux ligands SCHS et leurs modes de coordination distincts induisent des variations dans les distances inter-atomiques et les angles S–U–S. En particulier, les distances U–S(1) et U–S(2) (en moyenne 2,914(10) Å) sont plus longues que les distances U–S(3) et U–S(4) (en moyenne 2,824(8) Å), et l'angle S(1)–U–S(2) de 128,13(2)° est beaucoup plus grand que S(3)–U–S(4) (86,59 (3)°). Les distances U–O (1,767(2) et 1,769(2) Å) pour le complexe **27** sont pratiquement identiques à celles observées pour le complexe **23**.

Le spectre infrarouge de **27** dans le Nujol montre une bande de vibration d'élongation  $\nu_{\text{as}}(\text{U}=\text{O})$  à  $916\text{ cm}^{-1}$ , plus basse que celle de  $929\text{ cm}^{-1}$  du complexe mono-alkyle  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{Et}_2\text{O})]$  **23** reflétant ainsi la richesse électronique légèrement plus importante du complexe bis-alkyle malgré le caractère cationique de l'ion uranium. Cette valeur se situe dans la même gamme que celle des complexes  $[\text{UO}_2(\text{NCHN}^{\text{TMS}})\text{Cl}(\text{THF})]$  et  $[\text{UO}_2(\text{NCHN}^{\text{TMS}})(\text{NTMS}_2)]$  (respectivement  $908$  et  $918\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>10b</sup>

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de **27** dans le THF- $d_8$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  indiquent une équivalence complète des deux ligands SCHS à l'échelle de temps de la RMN, montrant un seul triplet à  $2,60\text{ ppm}$  ( $J = 5,9\text{ Hz}$ ) correspondant aux atomes d'hydrogène portés par les carbones C(1) et C(26) des ligands, ainsi qu'un seul triplet à  $20,98\text{ ppm}$  ( $J = 77,6\text{ Hz}$ ) pour les carbones C(1) et C(26) en RMN  $^{13}\text{C}$ . La décoalescence du triplet et l'élargissement des multiplets relatifs aux hydrogènes des groupes phényle sont observés sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  à  $-107^\circ\text{C}$ , mais le spectre limite à basse température n'a pas été atteint. Ces résultats peuvent s'expliquer par un processus dynamique intramoléculaire menant à l'inter-conversion réversible des ligands SCHS, c'est-à-dire le passage d'un mode de coordination tri- à bidenté en solution, reflétant la nature hémilabile de l'interaction uranium-carbone dans ce complexe.<sup>14</sup>

#### • Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$ (**28**)

Le premier complexe carbénique de l'uranium(VI) **28** a été synthétisé selon plusieurs voies. Le traitement d'un mélange équimolaire de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  et  $\text{SCH}_2\text{S}$  par un excès de  $\text{LiNEt}_2$  dans la pyridine à  $20\text{ }^\circ\text{C}$  donne le complexe **28** qui, après extraction dans le toluène, est isolé sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 95%.

La substitution des ligands triflate de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  par le dianion  $\text{SCS}^{2-}$  s'est également révélée efficace. Le complexe **28** a en effet été obtenu de façon quantitative par réaction de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  et un équivalent de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans le toluène ; le sel  $\text{LiOTf}$  est facilement éliminé par filtration et **28** est récupéré après évaporation du solvant. Cette réaction montre le faible pouvoir réducteur du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  qui ne réduit pas l'ion uranyle(VI)  $\text{UO}_2^{2+}$  en l'ion pentavalent  $\text{UO}_2^+$ , contrairement aux anions  $\text{C}_5\text{R}_5^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) et  $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$ .<sup>9</sup>

Une autre route vers le complexe **28** met en jeu la réaction de protonolyse des ligands amidures de  $[\text{UO}_2(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)_2(\text{THF})]$  par  $\text{SCH}_2\text{S}$ . Alors que cette réaction dans le THF conduit au composé alkyle  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)_2(\text{THF})]$  (**26**), le remplacement du THF par la pyridine permet d'obtenir **28**. Après 6 heures à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  et évaporation du solvant, la

cristallisation du résidu dans un mélange pyridine-pentane offre des cristaux orange foncé de **28** avec des cristaux marron foncé de **28**·0,5py. Le rendement moyen de 50% s'explique par l'obtention de cristaux et la dégradation de **28** dans le milieu réactionnel.

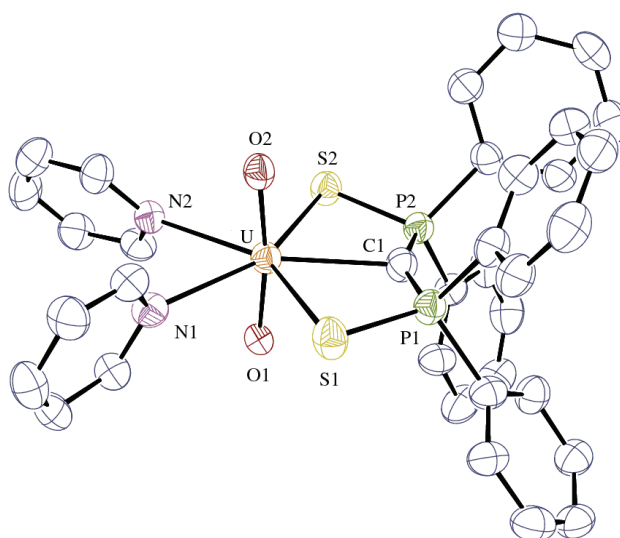
Enfin, le complexe **28** a été obtenu par transformation du composé bis-alkyle [UO<sub>2</sub>(SCHS)<sub>2</sub>] (**27**) dans la pyridine, avec formation concomitante de la molécule SCH<sub>2</sub>S, qui n'est pas deutérée lorsque le solvant est la pyridine-*d*<sub>5</sub>. Cette réaction peut s'effectuer soit par transfert intra ou intermoléculaire d'un proton entre les ligands SCHS, soit par déprotonation d'un ligand SCHS par la pyridine suivie de la protonation de l'autre ligand SCHS par le pyridinium.

Le complexe carbénique **28** se caractérise en RMN <sup>1</sup>H par deux signaux très peu déplacés (8,14 et 7,27 ppm, respectivement *ortho* et *méta, para*) par rapport à ceux de SCH<sub>2</sub>S (8,27 et 7,39 ppm) dans la pyridine-*d*<sub>5</sub>. En revanche, le signal à 41,79 ppm des atomes de phosphore équivalents est plus déblindé (35,4 ppm pour SCH<sub>2</sub>S). Le carbone central quaternaire du ligand SCS n'est pas visible en RMN <sup>13</sup>C.

Une vue de **28** est montrée sur la Figure 3 ; les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 3. Le plan équatorial du complexe, qui adopte une géométrie de bipyramide pentagonale, est défini par les atomes U, S, N et C(1) et contient également les atomes de phosphore, avec un écart-type de 0,076 Å. Le motif U–S–P–C–P–S du ligand SCS est un peu moins plan dans le solvate **28**·0,5py que dans **28** (écart-type de 0,147 vs 0,062 Å), mais les distances et les angles sont quasi-identiques dans les deux structures. Les distances U–C dans les complexes **28** et **28**·0,5py (respectivement 2,430(6) et 2,420(3) Å) sont plus petites de 0,2 Å que celles des ligands SCHS dans les complexes **23** et **27** ou celle observée (2,60–2,62 Å) pour les ligands NHC dans les complexes [UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] (L = IMes = 1,3-dimésitylimidazole-2-ylidène et L = IMesCl<sub>2</sub> = 1,3-dimésityl-4,5-dichloroimidazole-2-ylidène).<sup>6a</sup> Toutefois, ces deux liaisons carbéniques sont plus longues de 0,1 Å que toutes celles mesurées dans les complexes carbéniques de l'uranium(IV),<sup>15</sup> et les distances U–S, avec une valeur moyenne de 2,872(7) Å pour les complexes **28** et **28**·0,5py, sont identiques à celles trouvées dans ces mêmes complexes, alors que le rayon de l'ion UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> est plus petit, d'environ 0,2 Å, que celui de l'ion U<sup>4+</sup>.<sup>16</sup> Ces caractéristiques suggèrent que le caractère multiple de la liaison U–C est moins prononcé dans le complexe **28** que dans les complexes carbéniques de l'uranium au degré d'oxydation +4. Les angles O–U–O dans les complexes **28** et **28**·0,5py sont respectivement de 171,8(2)° et 168,5(1)° et cette déviation par rapport à la linéarité figure parmi les plus importantes jusqu'alors mesurées, tandis que les longueurs des liaisons U=O



restent normales.<sup>6c,17</sup> Cette forte déviation angulaire résulte de la répulsion entre les groupes oxo chargés négativement et les ligands SCS riches en électrons, comme observé dans le complexe  $[\text{NEt}_4]_2[\text{UO}_2(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CN})_3]$ .<sup>6c</sup> Les paramètres structuraux particuliers de **28**, c'est-à-dire la grande distance uranium-carbone et le fragment  $\text{UO}_2$  coudé, ont été analysés par une étude théorique (DFT) présentée dans la seconde partie de ce chapitre.



**Figure 3** Vue ORTEP du complexe  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

**Tableau 3** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans les complexes  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) et  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2] \cdot 0,5\text{py}$  (**28·0,5py**).

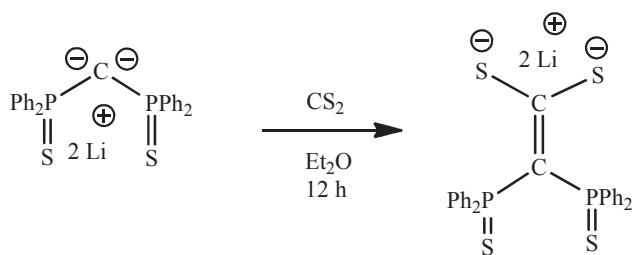
	<b>28</b>	<b>28·0,5py</b>
U–C(1)	2,430(6)	2,420(3)
U–O(1)	1,787(5)	1,788(2)
U–O(2)	1,776(5)	1,785(2)
U–S(1)	2,8681(18)	2,8707(8)
U–S(2)	2,8826(17)	2,8668(8)
U–N(1)	2,570(5)	2,574(3)
U–N(2)	2,591(6)	2,576(3)
P(1)–C(1)	1,658(7)	1,678(3)
P(2)–C(1)	1,654(7)	1,676(3)
P(1)–S(1)	2,021(2)	2,0364(11)
P(2)–S(2)	2,031(2)	2,0347(11)
C(1)–U–S(1)	67,28(16)	67,50(7)
C(1)–U–S(2)	67,44(16)	67,71(7)
O(1)–U–O(2)	171,81(18)	168,47(10)
S(1)–U–S(2)	134,69(5)	133,37(2)
P(1)–C(1)–P(2)	151,8(4)	142,13(19)
U–C(1)–P(1)	104,2(3)	104,18(14)
U–C(1)–P(2)	104,0(3)	104,47(14)

• **Réactivité des complexes  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) et  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**)**

Le caractère nucléophile du ligand carbène de **28** a été mis en évidence par les réactions avec la benzophénone et le dioxyde de carbone.

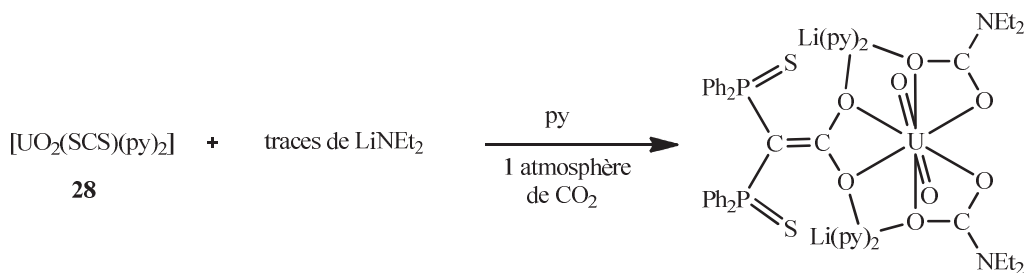
Comme les complexes carbéniques  $[\text{U}](\text{SCS})$  de l'uranium(IV), **28** réagit avec  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$  dans le toluène à 20 °C pour donner de façon quantitative l'oléfine  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  résultant d'un couplage de type Wittig.

Mézailles et al ont décrit en 2006 la réaction de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  avec  $\text{CS}_2$  conduisant au dérivé 1,1-éthylène dithiolate  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  (Schéma 2).<sup>18</sup> Il nous a semblé intéressant d'étudier le composé dianionique analogue obtenu avec  $\text{CO}_2$  et sa coordination à un centre métallique.

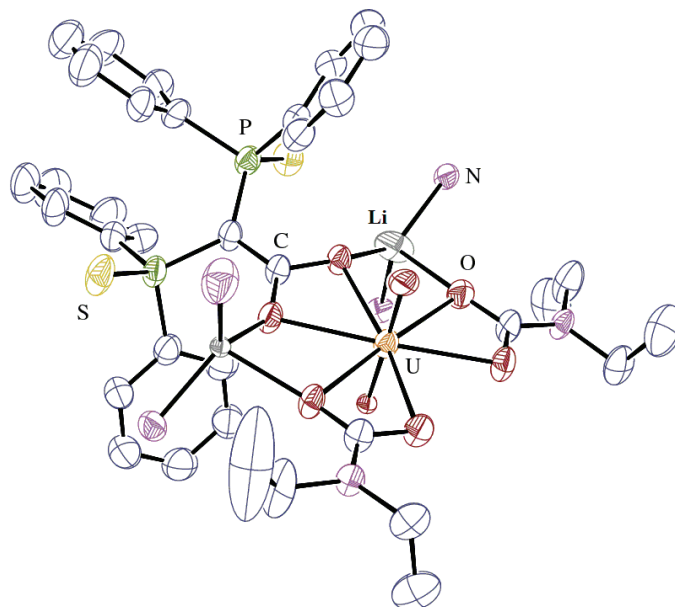


**Schéma 2**

Sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$ , le complexe **28** évolue dans la pyridine pour donner des produits non identifiés. Lors d'un essai avec un échantillon de **28** contaminé par des traces de  $\text{LiNEt}_2$  provenant de la synthèse, des cristaux orange se sont formés en très faible quantité. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la structure du composé  $[\text{Li}(\text{py})_2]_2[\text{UO}_2(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})\text{NEt}_2)_2(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2)]$  (Schéma 3). Les cristaux ne sont pas d'assez bonne qualité pour obtenir des paramètres structuraux précis mais permettent d'avoir un modèle satisfaisant du complexe dont une vue est présentée sur la Figure 4.



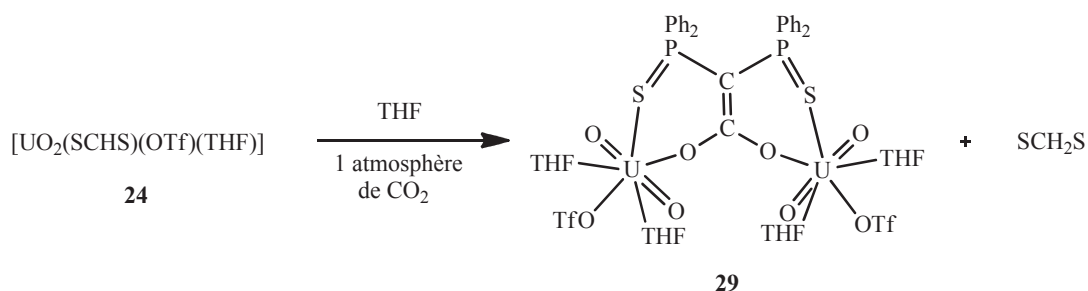
**Schéma 3**



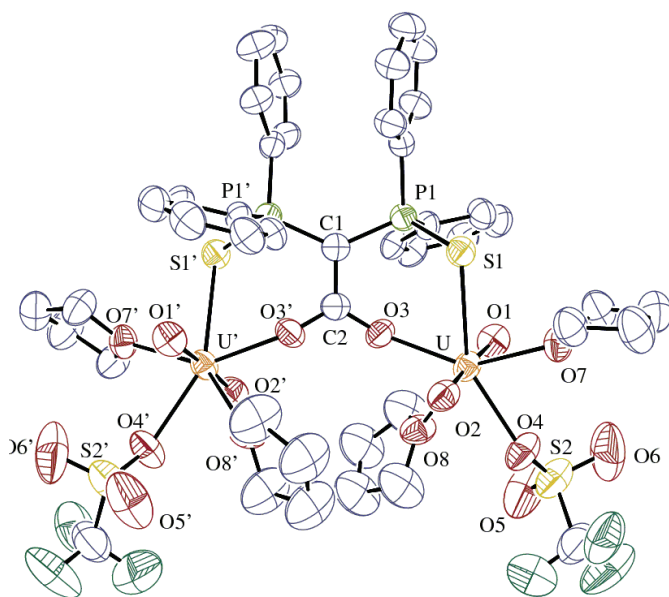
**Figure 4** Vue ORTEP du complexe  $[\text{Li}(\text{py})_2]_2[(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})\text{NEt}_2)_2\text{UO}_2(\kappa^2\text{-OC}(\text{O})=\text{C}(\text{PPh}_2\text{S})_2)]$ . Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 30%. Les atomes d'hydrogène ont été omis ainsi que les atomes de carbone des pyridines.

L'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  est entouré de deux ligands carbamate  $\text{Et}_2\text{NCO}_2^-$  et un ligand  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{C}=\text{CO}_2^{2-}$  coordonnés par leurs atomes d'oxygène qui définissent la base équatoriale de la bipyramide hexagonale au centre de laquelle se trouve l'atome d'uranium. La charge négative est compensée par les deux ions  $\text{Li}(\text{py})_2^+$  qui sont liés chacun à deux atomes d'oxygène, entre le ligand  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{C}=\text{CO}_2^{2-}$  et chaque ligand  $\text{Et}_2\text{NCO}_2^-$ .

Le ligand  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{C}=\text{CO}_2^{2-}$  peut se trouver en pont entre deux centres métalliques, comme le montre la structure du composé dinucléaire  $[\{\text{UO}_2(\text{OTf})(\text{THF})_2\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-OC}(\text{O})=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS}))]$  (**29**) représentée sur la Figure 5, et dont les distances et les angles sont indiqués dans le Tableau 5. Le complexe **29** a été obtenu par réaction du composé alkyle  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) avec  $\text{CO}_2$  dans le THF à la température ambiante. L'addition de pentane provoque la cristallisation de cristaux jaune pâle de **29** et de cristaux incolores de  $\text{SCH}_2\text{S}$  qui n'ont pu être séparés (Schéma 4). Le contrôle par RMN  $^1\text{H}$  dans le THF- $d_8$  indique que  $\text{SCH}_2\text{S}$  n'est pas deutéré. Il est possible que la synthèse de **29** se déroule par l'intermédiaire du composé  $[\text{UO}_2\{\text{OC}(\text{O})\text{-CH}(\text{PPh}_2\text{S})\}(\text{OTf})(\text{THF})_x]$ , produit de l'insertion de  $\text{CO}_2$  dans la liaison  $\text{U-C}$  de **24**, suivie de la déprotonation du ligand  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{CHCO}_2$  par le ligand anionique  $\text{SCHS}^-$  de **24** conduisant à la formation de **29** et  $\text{SCH}_2\text{S}$ .



**Schéma 4**



**Figure 5** Vue ORTEP du complexe  $[\{\text{UO}_2(\text{OTf})(\text{THF})_2\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{-OC(O)=C(Ph}_2\text{PS))}]$  (**29**). Les ellipsoïdes de déplacement sont représentés au niveau de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis.

La structure cristalline de **29** possède un axe de symétrie  $C_2$  passant par les atomes de carbone C(1) et C(2). Le complexe adopte une géométrie de bipyramide pentagonale légèrement déformée dont le plan équatorial est défini par les atomes U, O(3), O(4), O(7), O(8) et S(1) avec un écart type de 0,12 Å et où les atomes d'oxygène O(1) et O(2) sont en position axiale. Le nouveau ligand formé  $(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{C=CO}_2^{2-}$  pontre les deux ions uranyle par les atomes d'oxygène O(3) et O(3'). La distance U–S(1) de 2,877(2) Å est identique à celles observées dans les complexes carbéniques de l'uranium(IV) et  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$ .<sup>15</sup> La distance C(1)–C(2) de 1,411(15) Å est relativement longue pour une double liaison mais s'apparente à la distance observée dans le composé analogue non complexé  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{C=C(Ph}_2\text{PS)}_2$  (1,401(2) Å).<sup>18</sup>

**Tableau 4** Sélection de distances (Å) et d'angles (°) dans le complexe  $[\{UO_2(OTf)(THF)_2\}_2(\mu-\kappa^2-OC(O)=C(Ph_2PS))]$  (**29**).

**29**

U–O(1)	1,749(5)	U–S(1)	2,877(2)
U–O(2)	1,752(5)	P(1)–C(1)	1,765(5)
U–O(3)	2,253(5)	P(1)–S(1)	2,021(3)
U–O(4)	2,425(6)	C(1)–C(2)	1,411(15)
U–O(8)	2,449(6)	C(2)–O(3)	1,285(7)
U–O(7)	2,417(5)		
O(1)–U–O(2)	176,4(2)	C(1)–P(1)–S(1)	112,6(3)
O(1)–U–O(3)	94,1(2)	C(2)–O(3)–U	151,4(4)
O(2)–U–O(3)	89,5(2)	C(2)–C(1)–P(1)	114,3(3)
O(3)–U–O(4)	140,9(2)	C(2)–C(1)–P(1')	114,3(3)
O(1)–U–S(1)	90,03(19)	P(1)–C(1)–P(1')	131,3(7)
O(2)–U–S(1)	91,57(19)	O(3)–C(2)–O(3')	120,5(10)
O(3)–U–S(1)	71,91(14)	O(3)–C(2)–C(1)	119,7(5)
P(1)–S(1)–U	102,97(9)		
code de symétrie ' = 1 – x, y, $\frac{1}{2}$ – z			

La torsion de la double liaison C(1)=C(2) (13,4(3)°) est moins grande que dans le composé  $Li_2S_2C=C(Ph_2PS)_2$  (15,3°),<sup>18</sup> et les angles P(1)–C(1)–P(1') et O(3)–C(2)–O(3') (respectivement 131,3(7)° et 120,5(10)°) indiquent que les atomes de carbone C(1) et C(2) adoptent une hybridation  $sp^2$ . L'angle O(3)–C(2)–O(3') est moins ouvert que ceux observés dans les carboxylates pontant deux unités uranyle, par exemple 126,59° dans  $[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_5H_6NO_3)_2]_\infty$ ,<sup>19</sup> et des valeurs variant entre 117,52° à 120,65° dans une série de complexes polynucléaires de l'uranyle pontés par le ligand NDC (1,4-naphthalènedicarboxylate).<sup>19b</sup> La distance U–O(3) (2,253(5) Å) est plus courte que celles dans les complexes dimériques de l'uranyle  $[(UO_2)_2(C_2O_4)(C_5H_6NO_3)_2]$  (2,330 et 2,379 Å).<sup>19</sup>

La synthèse et la caractérisation structurale de  $[UO_2(SCHS)(OTf)(Et_2O)]$  (**23**) et  $[UO_2(SCHS)_2]$  (**27**), rares complexes alkyles de l'ion uranyle, et de  $[UO_2(SCS)(py)_2]$  (**28**), premier composé carbénique de cet ion, nous ont incité à entreprendre l'analyse théorique de composés modèles par la méthode DFT relativiste, afin de mieux comprendre la nature des liaisons U–C et U=C.

## B. Etude théorique des complexes mono-, bis-alkyles et carbénique de l'uranyle

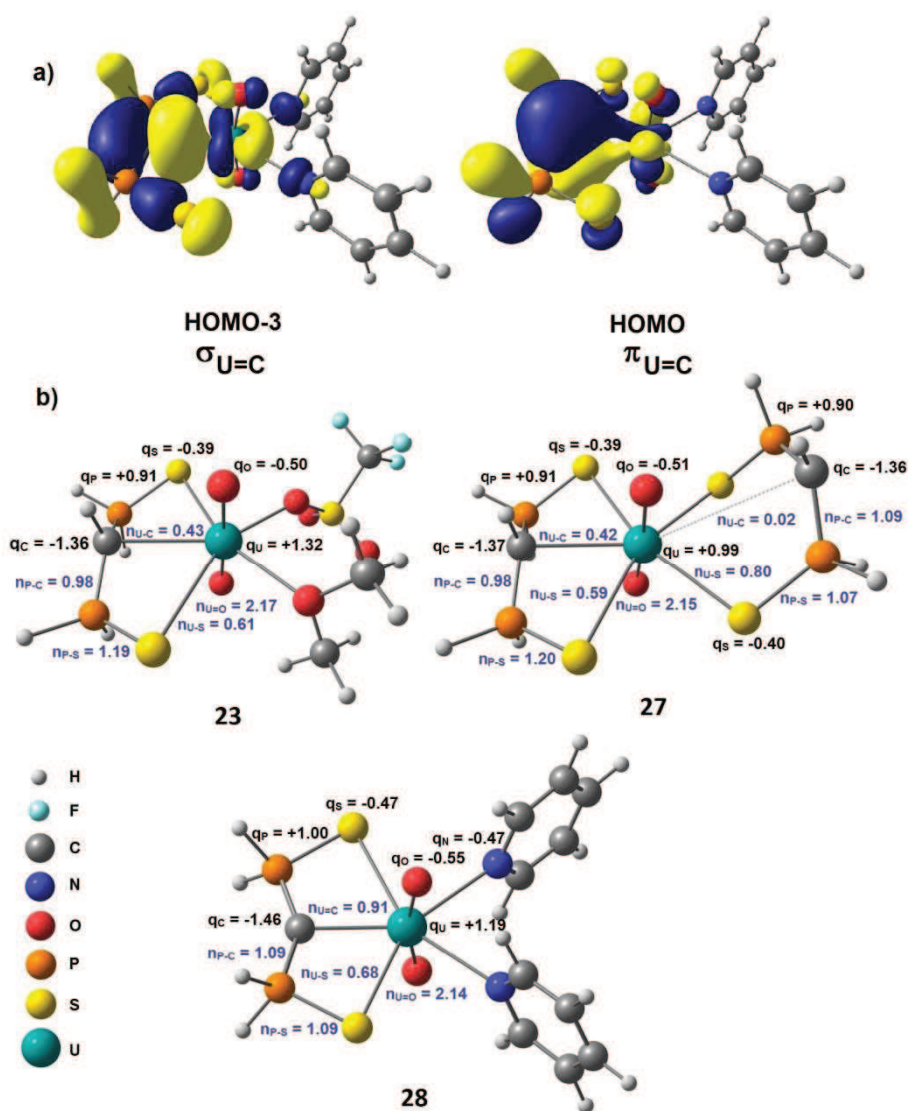
Les calculs théoriques ont été faits sur les complexes  $[\text{UO}_2(\text{CH}\{\text{H}_2\text{PS}\}_2)(\text{OTf})(\text{Me}_2\text{O})]$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CH}\{\text{H}_2\text{PS}\}_2)_2]$  et  $[\text{UO}_2(\text{C}\{\text{H}_2\text{PS}\}_2)(\text{py})_2]$ , modèles respectifs des complexes **23**, **27** et **28**. Les géométries optimisées sont en excellent accord avec celles observées expérimentalement par diffraction des rayons X (Tableau 5).

**Tableau 5** Comparaison des longueurs (Å) et angles (°) calculés et mesurés dans les complexes **23**, **27** et **28** et leurs modèles

	U–C		P–C		P–S		U–S		U–O	
	DFT	rayons X	DFT	rayons X	DFT	rayons X	DFT	rayons X	DFT	rayons X
<b>23</b>	2,74	2,647(12)	1,75	1,75 (m)	2,01	2,01 (m)	3	2,88 (m)	1,77	1,76 (m)
<b>27</b> ·THF	2,75	2,656(3)	1,75	1,75 (m)	2,01	2,01 (m)	3,04	2,92 (m)	1,77	1,77 (m)
	4,03	3,863(3)	1,73	1,73 (m)	2,06	2,04 (m)	2,86	2,82 (m)		
<b>28</b>	2,41	2,430(6)	1,68	1,66 (m)	2,05	2,03 (m)	2,96	2,69 (m)	1,79	1,78 (m)
	P–C–P		O–U–O							
	DFT	rayons X	DFT	rayons X						
<b>23</b>	128,7	136,8(7)	176,6	177,8(4)						
<b>27</b> ·THF	128,1	136,90(18)	176,8	178,82(10)						
	120,4	121,89(19)								
<b>28</b>	146,9	151,8(4)	165,8	171,81(18)						

Par exemple, dans le complexe carbénique **28**, la distance U=C calculée est 2,41 Å contre 2,430(6) Å expérimentalement, et l'angle du fragment O=U=O est bien reproduit (165,8° calculé contre 171,81(18)° pour **28** ou 168,47(10)° pour **28**·py, expérimentalement). L'étude des orbitales de Kohn-Sham des complexes de l'uranyle révèle que les plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMOS) décrivent l'interaction entre l'ion uranium(VI) et les ligands carbène ou alkyles, tandis que les OM correspondant aux liaisons U=O sont plus basses en énergie. L'orbitale HOMO–3 dans le complexe carbénique **28** décrit la liaison  $\sigma$  U=C tandis que la liaison  $\pi$  se trouve être la HOMO de ce complexe. Il est à noter que ces deux OM

montrent de petites interactions antiliantes entre l'ion uranium et les groupes oxo de l'uranyle, ce qui induit la non-linéarité du fragment O=U=O. L'analyse NBO des complexes **23**, **27** et **28** a ensuite été entreprise afin d'éviter la surestimation de la covalence habituellement rencontrée dans l'analyse de la population de Mulliken (Figure 6). Les complexes alkyles **23** et **27** présentent une seule liaison U–C décrite par une NBO polarisée qui résulte de la donation de la paire libre du carbone du ligand (environ 86%, avec un caractère 2s à 12% et un caractère 2p à 88%) vers l'orbitale vacante du métal (environs 14%) ayant 30% de caractère 6d et 25% de caractère 5f. L'interaction U=C dans le complexe carbénique **28** est décrite par deux NBOs distinctes, de la même façon que pour les complexes carbéniques de l'uranium(IV) (Chapitre III-B) et du zirconium(IV).<sup>15</sup>



**Figure 6** a) Sélection des orbitales de Kohn-Sham de **28**. b) analyses NBO (charges ( $q$ ) et indices de liaison de Wiberg ( $n$ )) de **23**, **27** et **28**.



Dans le complexe **28**, la donation de la paire libre du carbone  $sp^{2,30}$  (à 80,6%) vers l'orbitale hybride de l'uranium (à 19,4%) ayant 24,0% de caractère 6d et 30,2% de caractère 5f, forme la liaison  $\sigma$  U=C. D'autre part, la liaison  $\pi$  U=C est composée d'une orbitale 2p pure du carbone (à 87,3%) et d'une orbitale hybride du métal (à 12,7%) ayant 23,3% de caractère 6d et 68,1% de caractère 5f. Ces résultats montrent clairement que la liaison U=C est polarisée et que les orbitales 5f de l'uranium sont impliquées dans la formation de la liaison double. En conséquence, les quatre électrons de la liaison U=C dans le complexe carbénique **28** sont polarisés de la manière suivante: 3,36 électrons sont localisés sur l'atome de carbone du ligand SCS et 0,64 électron est transféré sur l'uranium. Globalement, la formation de la liaison  $\pi$  U=C lors de la transformation de **23** et **27** en **28** est clairement reflétée par le changement d'ordre de l'indice de Wiberg de la liaison uranium-carbone, qui augmente de 0,43 dans les complexes alkyles **23** et **27** à 0,91 dans le complexe carbénique **28**.

Fait intéressant, la liaison double U=C dans **28** reste polarisée vers le carbone nucléophile et cette polarisation est encore plus marquée que dans les complexes carbéniques de l'uranium(IV).<sup>15</sup> Ce résultat est surprenant compte tenu de la plus grande électrophilie de l'uranium(VI) par rapport à l'uranium(IV), qui devrait a priori renforcer l'interaction U=C avec la donation électronique du ligand SCS vers l'uranium. Toutefois, au regard des indices de Wiberg des liaisons U=O et des charges  $q_O$  dans les complexes **23**, **27** et **28**, les interactions entre l'uranium et les groupes oxo ne sont que légèrement perturbées par la formation de la liaison double U=C. En d'autres termes, dans le complexe **28**, parmi les trois liaisons doubles présentes dans la sphère de coordination de l'uranium (U=C et deux U=O), l'ion métallique préfère stabiliser les ligands oxo en laissant le centre carbénique nucléophile. En fait, en l'absence de ligands oxo, le raccourcissement et la moins forte polarisation de la liaison U=C ont été observés comme attendu lors de l'oxydation de  $[Li(THF)_2][U(NCN^{TMS})Cl_3]$  en  $[U(NCN^{TMS})Cl_2(I)]$ .<sup>20</sup>

Cette étude théorique montre que quelque soit le type de la liaison uranium-carbone, simple (complexe **23** et **27**) ou double (complexe **28**), la nature de celle-ci reste inchangée et se définit comme majoritairement polarisée sur le carbone central (> 80%), avec une contribution importante des orbitales 5f de l'uranium, rendant ainsi le ligand nucléophile et très réactif vis-à-vis de centres carbonyles.

En conclusion, nous avons présenté de nouveaux développements de la chimie organométallique de l'uranium au degré d'oxydation(VI), en partant du précurseur le plus courant et le plus stable, l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . En traitant les composés iodure et triflate de l'uranyle par les ions peu réducteurs  $\text{SCHS}^-$  et  $\text{SCS}^{2-}$ , nous avons isolé et caractérisé des complexes alkyles et surtout le premier composé carbénique de l'uranium(VI). Le couplage entre expérience (structures cristallines) et théorie (DFT) a permis de montrer la nature essentiellement ionique de la liaison  $\text{U-R}$  et  $\text{U=C}$  et de révéler cependant une faible contribution de covalence mettant en jeu de façon notable les orbitales 5f de l'uranium. L'obtention avec de bons rendements de ces espèces alkyles et carbénique et leur stabilité remarquable offrent de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie organométallique aux hauts degrés d'oxydation de l'uranium. L'obtention de nouvelles espèces organométalliques et l'étude de leur réactivité sont des objectifs de travaux futurs.

- 
- <sup>1</sup> (a) Marks, T. J.; Seyam, A. M.; Kolb, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5529.  
(b) Matson E. M.; Forrest W. P.; Fanwick P. E.; Bart, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4948.
- <sup>2</sup> Graves, R.; Kiplinger, J. L. *Chem Commun.* **2009**, 3831.
- <sup>3</sup> (a) Benaud, O.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9057.  
(b) Fortier, S.; Kaltsoyannis, N.; Wu, G.; Hayton, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14224.
- <sup>4</sup> (a) Krivovichev, S. V.; Kahlenberg, V.; I. Tananaev, I. G.; Kaindl, R.; Mersdorf, E.; Myasoedov, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1072.  
(b) Adelani, P. O.; Albrecht-Schmitt, T. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8909.
- <sup>5</sup> (a) Burns, P. C.; Hughes Kubatko, K. A.; Sigmon, G.; Fryer, B. J.; Gagnon, J. E.; Antonio, M. R.; Sodeholm, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2135.  
(b) Burns, P. C. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, *13*, 737.  
(c) Vlasisavljevich, B.; Gagliardi, L.; Burns, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14503.  
(d) Ling, J.; Wallace, C. M.; Szymanowski, J. E. S.; Burns, P. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7271.
- <sup>6</sup> (a) Oldham Junior, W. J.; Oldham, S. M.; Scott, B. L.; Abney, K. D.; Smith, W. H.; Costa D. A. *Chem. Commun.* **2001**, 1348.  
(b) Mungur, S. A.; Liddle, S. T.; Wilson, C.; Sarsfield, M. J.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2738.  
(c) Maynadie, J.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 486.  
(d) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2007**, 604.  
(e) Arnold, P. L.; Casely, I. J.; Turner, Z. R.; Carmichael, C. D. *Eur. J. Chem.* **2008**, *14*, 10415.
- <sup>7</sup> (a) Hallwachs, H.; Schafarik, A. *Ann.* **1859**, *33*, 206.  
(b) Sand, J.; Singer, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1903**, 329, 190.
- <sup>8</sup> Seyam, A. M. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *58*, 71.
- <sup>9</sup> Berthet, J. C.; Siffredi, G.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2009**, 3478.
- <sup>10</sup> (a) Sarsfield, M. J.; Helliwell, M.; Collison, D. *Chem. Commun.* **2002**, 2264.  
(b) Sarsfield, M. J.; Steele, H.; Helliwell, M.; Teat, S. J. *Dalton trans.* **2003**, 3443.
- <sup>11</sup> (a) Graves, C. R.; Yang, P.; Kozimor, S. A.; Vaughn, A. E.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Schelter, E. J.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Hay, P. J.; Morris, D. E.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5272.  
(b) Graves, C. R.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2009**, 3831.  
(c) Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Hay, P. J. *Science*, **2005**, *310*, 1941.  
(d) Spencer, L. P.; Schelter, E. J.; Yang, P.; Gdula, R. L.; Scott, B. L.; Thompson, J. D.; Kiplinger, J. L.; Batista, E. R.; Boncella, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3795.  
(e) Boncella, J. M. *Nature*, **2008**, *451*, 250.  
(f) Jilek, R. E.; Spencer, L. P.; Kuiper, D. L.; Scott, B. L.; Williams, U. J.; Kikkawa, J. M.; Schelter, E. J.; Boncella, J. M. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4235.
- <sup>12</sup> (a) Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2005**, 3415.  
(b) Natrajan, L.; Mazzanti, M.; Bezombes, J. P.; Pecaut, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6115.  
(c) Hayton, T. W.; Boncella, J. M.; Scott, B. L.; Batista, E. R.; Hay, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10549.
- <sup>13</sup> Barnhart, D. M.; Burns, C. J.; Sauer, N. N.; Watkin, J. G.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4079.
- <sup>14</sup> Ahmed, S. A.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Organometallics*, **2006**, *25*, 394.
- <sup>15</sup> (a) Cantat, T.; Arliguie, T.; Noël, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 963.

- 
- (b) Tourneux, J. C.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2494.
- (c) Tourneux, J. C.; Cantat, T.; Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Mézailles, N.; Le Floch, P.; Ephritikhine, M. *Organometallics*, **2011**, 30, 2957.
- <sup>16</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1976**, 32, 751.
- <sup>17</sup> Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Dognon, J. P.; Guillaneux, D.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6850.
- <sup>18</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, 25, 4965.
- <sup>19</sup> (a) Frisch, M.; Cahill, C. L. *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 2597.
- (b) Liao, Z. L.; Li, G. D.; Bi, M. H.; Chen, J. S. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4844.
- <sup>20</sup> Cooper, O. J.; Mills, D. P.; McMaster, J.; Moro, F.; Davies, E. S.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2385.

**Conclusion générale**

**et**

**perspectives**

## Conclusion générale et perspectives

A l'issue de ce travail, certains de nos objectifs initiaux ont été atteints, avec la synthèse et la caractérisation d'une large gamme de complexes carbéniques de l'uranium(IV), et des premiers composés dialkyle et carbénique de l'uranium(VI) avec l'ion uranyle, en utilisant les ligands pinceurs monoanionique  $\text{SCHS}^-$  et dianionique géminé  $\text{SCS}^{2-}$ .

Nous avons tout d'abord revu et étendu les procédés de préparation des composés  $\text{M}(\text{SCHS})$  ( $\text{M} = \text{Li}$  et  $\text{K}$ ) et  $\text{M}_2\text{SCS}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Ti}$ ) dont nous avons examiné la stabilité dans les solvants organiques. Au cours de ces synthèses, nous avons observé que le composé  $\text{K}_2\text{SCS}$  est instable dans le THF, contrairement au lithien correspondant, et évolue vers le dérivé de cyclisation  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**) qui pourra, dans des études ultérieures, se révéler intéressant comme nouveau ligand carbénique à structure contrainte.

Nous avons ensuite élargi les méthodes de synthèse des complexes  $\text{U}(\text{SCS})$ , en utilisant non plus le précurseur borohydrure  $[\text{U}(\text{BH}_4)_4]$  mais l'halogénure  $\text{UCl}_4$ , dont la préparation est plus pratique et l'utilisation plus courante. Alors que les premiers essais avec  $\text{UCl}_4$  s'étaient avérés peu encourageants, nous avons mis au point des procédés permettant de former le composé déjà connu  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) ainsi que les nouveaux complexes de l'uranium(IV) mono- et bis-carbéniques  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**) et  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) avec d'excellents rendements. La formation de ces deux derniers composés n'était pas évidente car, pour des raisons de solubilité des produits de départ, le complexe tris-carbénique **7** était obtenu de façon récurrente en traitant  $\text{UCl}_4$  par 1 ou 2 équivalents du dianion  $\text{SCS}^{2-}$  dans l'éther, tandis que l'utilisation du THF, permettant de solubiliser  $\text{UCl}_4$  mais dans lequel le dianion  $\text{SCS}^{2-}$  se transforme rapidement en monoanion  $\text{SCHS}^-$ , n'était pas envisageable. L'utilisation du mélange de solvants, THF et toluène, dans des proportions et selon un mode opératoire bien définis, a permis de lever cette difficulté. Les complexes **8** et **11** ont également été obtenus de façon très pratique dans le THF par la réaction d'échange de ligands entre  $\text{UCl}_4$  et les espèces  $[\text{U}(\text{SCS})_n]^{q-}$  ( $n = 2, q = 0$  ;  $n = 3, q = 2$ ). Enfin, les réactions de protonolyse de la liaison  $[\text{U}]-\text{NR}_2$ , qui évitent la formation de sels et de complexes « ate », ont permis de synthétiser le composé mixte alkyle-carbène  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})(\text{NEt}_2)]$  (**15**) et le premier complexe carbénique cationique  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) en faisant réagir la molécule neutre  $\text{SCH}_2\text{S}$  avec  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$  et  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ , respectivement.

Les composés mono-carbéniques neutre  $[U(SCS)Cl_2(THF)]$  (**11**) ou anionique  $[Li(THF)_2][U(SCS)Cl_3(THF)]$  (**12**) se sont révélés d'excellents précurseurs de nouveaux complexes carbéniques de l'uranium(IV), par substitution de leurs groupes chlorure par les ligands Cp, Cp\* et COT, conduisant à une série de complexes carbéniques mono- et biscyclopentadiényles et monocyclooctatétraényles. Là encore, l'évolution vers le produit ciblé dépend souvent du choix du solvant, comme le montrent les réactions de **12** avec  $TlCp$  qui livrent le dérivé monoCp  $[Tl\{U(Cp)(SCS)\}_2(\mu-Cl)_3]$  (**18**) dans un mélange toluène-THF ou le dérivé bisCp  $[U(Cp)_2(SCS)]$  (**19**) dans le THF. Si le complexe  $[U(Cp^*)_2(SCS)]$  (**20**) n'a pu être obtenu à partir de **11** ou **12**, il fut facilement préparé en traitant  $[U(Cp^*)_2Cl_2]$  par  $Li_2SCS$  dans l'éther diéthylique.

Afin de mieux comprendre la nature de l'interaction entre l'ion uranium(IV) et le ligand  $SCS^{2-}$  dans les complexes  $[U(SCS)Cl_2(py)_2]$  et  $[U(Cp)_2(SCS)]$ , la structure électronique de composés modèles (les groupes phényle ayant été remplacés par des hydrogène) a été analysée, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et comparée à celle des complexes analogues du zirconium. Les analyses de Mulliken et NBO montrent que la liaison  $U=C$  présente un caractère covalent semblable à celui de la liaison  $M=C$  dans les complexes analogues des métaux de transition. D'autre part, les orbitales atomiques vacantes de l'actinide sont engagées dans des interactions covalentes avec le centre carbénique, de façon à mieux stabiliser les orbitales de valence du carbène. Il en résulte que, contrairement à ce qui est observé avec les complexes des métaux de transition, les modifications de la sphère de coordination du centre métallique ont peu d'influence sur la liaison  $U=C$ .

Les tentatives de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium aux degrés d'oxydation +3 et +5, par coordination du ligand SCS aux ions  $U^{3+}$  ou  $U^{5+}$  ou par réduction ou oxydation de complexes carbéniques de l'uranium(IV), furent infructueuses. Les composés de l'uranium(III) semblent très instables vis-à-vis de leur oxydation et de la désulfurisation du ligand SCS. En revanche, les complexes carbéniques de l'uranium(V) semblent accessibles, comme le montrent la caractérisation récente du complexe  $[U(NCN^{TMS})Cl_2I]$  par le groupe de Liddle, et nos premières observations sur le comportement électrochimique de  $[U(Cp^*)_2(SCS)]$  (**20**). Il est clair que la nature de l'agent oxydant et des ligands ancillaires joue un rôle prépondérant dans la formation et la stabilisation de tels composés, dont la synthèse pourrait être favorisée par la combinaison du ligand carbène avec des ligands réputés pour stabiliser les divers degrés d'oxydation de l'uranium, comme les groupes cyclopentadiényle, cyclooctatétraényle, amidure ou cyanure.

La possibilité de stabiliser des complexes carbéniques de l'uranium à de hauts degrés d'oxydation a été clairement démontrée avec l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ . Alors que cet ion est réduit en  $\text{UO}_2^+$  en présence des réactifs anioniques  $\text{MR}$ ,  $\text{MC}_5\text{R}_5$  ou  $\text{M}_2\text{C}_8\text{H}_8$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), sa coordination par les groupes moins réducteurs  $\text{SCHS}^-$  et  $\text{SCS}^{2-}$  conduit à la formation de rares exemples de complexes alkyles et du premier complexe carbénique de l'uranium(VI),  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{X})(\text{L})]$  ( $\text{X} = \text{I}$  ou  $\text{OTf}$ ,  $\text{L} = \text{THF}$  ou  $\text{Et}_2\text{O}$ , **23-25**),  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) et  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**). Le choix du solvant est aussi décisif dans les synthèses de ces composés, comme le montrent la préparation de **27** dans le THF et sa transformation en **28** dans la pyridine. Les calculs DFT sur les composés modèles des complexes **23**, **27** et **28** montrent la nature essentiellement ionique des liaisons  $\text{U}-\text{C}$  et  $\text{U}=\text{C}$  et révèlent la faible contribution de covalence mettant en jeu de façon notable les orbitales 5f de l'uranium. La forte polarisation vers le carbone nucléophile de la liaison double  $\text{U}=\text{C}$  dans **28** apparaît plus prononcée que dans les complexes de l'uranium(IV), car l'ion métallique préfère stabiliser les ligands oxo en laissant le centre carbénique nucléophile. Ces résultats révèlent un nouvel aspect de l'ion uranyle  $\text{UO}_2^{2+}$ , dont la chimie connaît actuellement un développement remarquable, en bouleversant les idées généralement admises sur sa structure et sa stabilité. Les études sur les propriétés chimiques de ces composés, en particulier leur réduction en dérivés alkyles et carbénique de l'ion uranyle pentavalent et la réactivité de la liaison  $\text{U}=\text{C}$ , méritent d'être approfondies.



# Partie expérimentale

## PARTIE EXPERIMENTALE

### A. Généralités

#### • Matériel et analyses

Toutes les manipulations et les expériences ont été faites sous argon (Airgaz, qualité U) ou sous pression réduite, en utilisant des montages en verre connectés directement à une rampe à vide-argon. Les connexions sur la rampe sont assurées par des rodages en verre, enduits de graisse à vide (Apiezon, H ou Dow Corning, high vacuum grease), et en métal, afin de minimiser les risques d'entrées d'air. L'étanchéité du montage réactionnel est garantie par des joints Solv-seals (9 mm Solv-seals joint Andrews Glass)<sup>1</sup> possédant un corps en téflon et des joints en caoutchouc butyle. Ce système évite également toute contamination des produits par de la graisse à vide comme cela peut être le cas avec la technique des tubes de Schlenk. Les boîtes à gants (Braun, MB 150 GI) contiennent une atmosphère d'argon recyclée et purifiée en permanence par passage sur une charge (tamis + BTS) absorbant les traces d'eau et de dioxygène (< 2 ppm d'O<sub>2</sub>). Les tubes de RMN (J. Young)<sup>2</sup> sont équipés d'un bouchon étanche en téflon ( $\Phi = 5$  mm). Lors des réactions en tube de RMN, l'agitation de la solution est assurée en plongeant l'extrémité du tube dans une cuve à ultrasons (Ney) de puissance 80 watts et de fréquence 40 Hz, ou par rotation du tube autour d'un axe au moyen d'un moteur électrique (3 tours par minutes).

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P ont été enregistrés respectivement sur un spectromètre Bruker DPX 200 et DRX 300 ; sauf mention contraire, les spectres ont été enregistrés à 23°C dans le tétrahydrofurane deutéré (THF-*d*<sub>8</sub>) et les signaux sont des singulets avec une largeur à mi-hauteur comprise entre 5 et 20 Hz. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane et une valeur positive correspond à un déplacement vers les champs faibles.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Bruker optics Vertex 70. Les échantillons solides ont été dispersés dans une goutte de Nujol entre deux cellules rondes de KBr. Le Nujol (Sigma-Aldrich) a été placé sous un courant d'argon pendant 2 h, séché sous vide pendant 48 h à 80 °C, et conservé sur tamis moléculaire sous argon). L'échantillon est conservé sous argon jusqu'au moment des mesures.

Les structures cristallines ont été résolues par P. Thuéry (Laboratoire de Cristallographie du SIS2M/LCCEf). Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Nonius Kappa-CCD muni d'un détecteur bidimensionnel et utilisant une source monochromatique dont la longueur d'onde est celle de la raie  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les cristaux ont été enrobés dans une couche protectrice d'huile « Paratone » (Hampton Research), introduits dans des capillaires en verre de Lindemann et refroidis à la température de 150(2) K, au moyen d'un cryostat à flux d'azote Oxford Cryosystems. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de dix images (balayage en  $\varphi$ , pas de  $2^\circ$ ) et affinés ensuite sur l'ensemble des réflexions. Durant la collecte des données, une combinaison de balayages en  $\varphi$  et  $\omega$  a été effectuée.<sup>3</sup> Les données ont été traitées et corrigées des effets de Lorentz-polarisation au moyen du programme HKL2000.<sup>4</sup> Les structures ont été résolues par méthodes directes ou par interprétation de la fonction de Patterson avec SHELXS-97, complétées par synthèse de Fourier-différence et affinées par moindres carrés sur  $F^2$  (matrice complète) avec SHELXL-97.<sup>5</sup> Les effets d'absorption ont été corrigés empiriquement au moyen du programme SCALEPACK.<sup>3</sup> Tous les atomes ont été affinés avec des paramètres thermiques anisotropes, à l'exception des atomes d'hydrogène. Ces derniers ont été soit localisés lors de l'affinement, soit introduits en positions idéales ; dans tous les cas, ils ont été contraints à suivre les atomes auxquels ils sont liés, avec un paramètre thermique isotrope égal à 1,2 (CH, CH<sub>2</sub>) ou 1,5 (CH<sub>3</sub>) fois celui de l'atome de carbone correspondant. Les paramètres structuraux et les résultats des affinements sont donnés dans les tableaux en annexe. Les dessins ont été réalisés au moyen des programmes ORTEP-3/PovRay<sup>6</sup>.

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes contenant une électrode de référence (Argent), une électrode de travail de verre avec un disque de carbone (diamètre 3 mm) et une contre électrode de platine. L'appareil électrochimique utilisé est un potentiosta-galvanostat qui est placé en boîte à gants sous débit d'argon. Le solvant utilisé est le THF (10 mL) préalablement distillé et l'électrolyte de support est le fluorophosphate de tétrabutylammonium (TBAF) avec une concentration de  $2.10^{-3} \text{ M}$ .

Les analyses élémentaires des composés ont été réalisées par Analytische Laboratorien GmbH (D-51789 Lindlar, Allemagne).

- **Solvants**

Les solvants (Sigma-Aldrich et Fluka, Riedel-de Haën, Merck, Janssen, Carlo Erba ou Acros) anhydres sont stockés sous pression réduite sur les réactifs adéquats afin d'éliminer toute trace d'eau et d'oxygène. Le THF et l'éther diéthylique (Et<sub>2</sub>O) sont conservés sur le mélange sodium-benzophénone (la benzophénone joue le rôle d'indicateur coloré et permet de contrôler l'absence d'eau) ; le pentane et le toluène sur sodium-benzophénone-tétraéthylène glycol ; la pyridine sur sodium ou potassium ; l'acétonitrile sur potassium ou KH. Ils sont distillés avant toute utilisation.

Les solvants deutérés (Eurisotop) sont également séchés et distillés pour éliminer toute trace d'eau. Le THF, la pyridine et le benzène et toluène sont séchés plusieurs jours sur Na/K, l'acétonitrile sur NaH, puis les solvants distillés sont conservés dans des fioles sous argon en boîte à gants.

- **Réactifs chimiques**

Les composés Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Li (Aldrich, 1,0 M dans le pentane), MeLi (Aldrich, 1,6 M dans Et<sub>2</sub>O), Dppm (CH<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), Cp<sup>\*</sup>H, pyridine N-oxyde, Me<sub>3</sub>NO, I<sub>2</sub>, CuCl, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, KH, TlBr et LiCl sont commerciaux (Sigma-Aldrich). Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Li et MeLi sont isolés à l'état de poudre blanche et conservés sous argon après évaporation sous vide du solvant.

- Na(Hg), 2% en masse de Na ( $M = 1150 \text{ g.mol}^{-1}$ ), est préparé par addition lente sous argon de Hg (CEA Saclay, 99,9997 %) sur du Na en morceaux (Aldrich, 99 %).<sup>7</sup>

- CpH est obtenu par craquage thermique du dicyclopentadiène, selon une réaction de rétro Diels-Alder.

- KCp<sup>\*</sup> et KCp ont été synthétisés en traitant Cp<sup>\*</sup>H (Aldrich) et CpH par un léger défaut de KH à température ambiante dans le THF.<sup>8</sup> Le rendement est de l'ordre de 80%. LiNEt<sub>2</sub> est formé par réaction de HNEt<sub>2</sub> avec Li<sup>n</sup>Bu (C = 1,6 M dans hexane, Aldrich) dans le pentane. Les composés TlCp,<sup>9</sup> K<sub>2</sub>COT<sup>10</sup> et KCH<sub>2</sub>Ph<sup>11</sup> ont été synthétisés selon les méthodes décrites dans la littérature.

-  $\text{CH}_2(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  ( $\text{SCH}_2\text{S}$ ) est obtenu par réaction de sulfuration de  $\text{CH}_2(\text{PPh}_2)_2$ <sup>12</sup> avec  $\frac{1}{4}$  de soufre élémentaire  $\text{S}_8$  dans le toluène ou le THF en chauffant à 80 °C. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{THF}-d_8$ ) :  $\delta$  7,82 (m, 8H, *o*-Ph), 7,21 (m, 12H, *m-p*-Ph), 4,12 (t,  $J = 13,5$  Hz, 2H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  35,1.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{py}-d_5$ ) :  $\delta$  8,27 (m, 8H, *o*-Ph), 7,39 (m, 12H, *m-p*-Ph), 4,78 (t,  $J = 13,2$  Hz, 1H,  $\text{PCH}_2\text{P}$ )

RMN  $^{31}\text{P}$  : 35,4.

- Le dérivé dianionique  $\text{Li}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  ( $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**)) est obtenu quantitativement par ajout d'une solution de MeLi (1,6 M dans  $\text{Et}_2\text{O}$ ) à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans l'éther diéthylique ou un mélange toluène/éther (5 : 1).<sup>12</sup>

-  $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$  est obtenu par la réaction de  $\text{NEt}_3\text{HCl}$  avec  $\text{NaBPh}_4$  dans l'eau distillée. Le produit précipite et après filtration et lavage par l'éther diéthylique, est récupéré pur sous la forme d'une poudre blanche.

- Les réactifs liquides ont été dégazés, éventuellement distillés et stockés sous argon en présence de tamis moléculaire. Les réactifs solides ont été séchés sous vide pendant 12 heures puis stockés sous argon.

- Les gaz :  $\text{CO}$  (99,997 %),  $\text{CO}_2$  (99,9995 %),  $\text{O}_2$  (99,9995 %) et  $\text{H}_2$  (99,995 %) sont commerciaux (Messer) et utilisés tels quels.

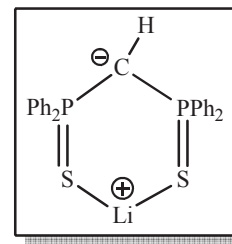
### • Produits de départ

-  $\text{UO}_3$ , les tournures d'uranium métallique et  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$  sont fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay.  $\text{UCl}_4$ ,<sup>13</sup>  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$ ,<sup>14</sup>  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$ ,<sup>15</sup>  $[\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$ ,<sup>16</sup>  $[\text{U}(\text{CH}_3\text{CN})_4]$ ,<sup>17</sup>  $[\text{U}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_4]$ ,<sup>18</sup>  $[\text{UO}_2(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2(\text{THF})_2]$ ,<sup>19</sup>  $\text{U}(\text{OTf})_4$ ,<sup>20</sup>  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$ ,<sup>21</sup>  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$ ,<sup>22</sup>  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$ <sup>23</sup> ont été synthétisés selon les procédés décrits dans la littérature.

## B. Synthèse des ligands

### • Synthèses de $\text{LiCH}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$ ( $\text{LiSCHS}$ ) (**1**)

(1) Dans un ballon de 100 mL contenant 236,2 mg de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (0,46 mmol) en solution dans le THF (25 mL), 52,0 mg de poudre de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (0,46 mmol) sont ajoutés. La solution initialement incolore vire instantanément au jaune clair à la température ambiante. Après 10 mn, le solvant est évaporé et le résidu solide jaune de **1** est séché sous vide primaire pendant 15 h. La réaction étant rapide et quantitative (vérification par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$ ), la solution de **1** peut être conservée et utilisée telle quelle.



RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,87 (m, 8H, *o*-Ph), 7,16 (m, 12H, *m*- *p*-Ph), 1,41 (t,  $J = 2,8$  Hz, 1H, *PCHP*).  
RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  38.

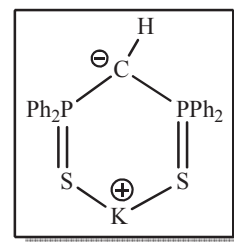
(2) Dans un ballon de 50 mL contenant  $\text{SCH}_2\text{S}$  (118,1 mg, 0,23 mmol) partiellement solubilisé dans 10 mL de toluène, 1 equiv. de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (26 mg, 0,23 mmol) est ajouté, provoquant un changement de couleur, de l'incolore au jaune très clair, après 15 h d'agitation magnétique à 20 °C. Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  dans le toluène montre la présence des espèces  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**),  $\text{LiSCHS}$  (**1**) et  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans les proportions respectives 20 : 60 : 20.

(3) Dans un ballon de 50 mL,  $\text{SCH}_2\text{S}$  (118,1 mg, 0,23 mmol) est partiellement solubilisé dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) puis 1 equiv. de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (26 mg, 0,23 mmol) est ajouté à 20 °C. La couleur de la solution passe rapidement de l'incolore au jaune très clair mais la réaction est lente et incomplète après 15 h. Le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$  montre la présence des composés  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (majoritaire),  $\text{LiSCHS}$  (**1**) et  $\text{SCH}_2\text{S}$  dans la solution.

(4) Dans un tube de RMN, 15 mg de  $\text{LiSCHS}$  (**1**) (0,025 mmol) sont dissous dans 0,5 mL de pyridine puis 2 mL de pentane sont condensés lentement sous vide sur la solution. La diffusion lente du pentane entraîne, après 15 h à 20 °C, la formation de microcristaux jaunes de  $\text{LiSCHS}(\text{py})_2$  (77%,  $m = 11,8$  mg) de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X.

- **Synthèses du monoanion :  $\text{KCH}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  ( $\text{KSCHS}$ ) (**2**)**

(1) Dans un ballon de 100 mL, KH (500 mg, 11 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (1,3 g, 2,9 mmol) dans le THF (30 mL). Un dégagement gazeux est immédiatement observé et après 4 h à 20 °C, la solution initialement jaune-orangé est devenue jaune clair. Après filtration pour éliminer l'excès de KH, le THF est évaporé sous vide laissant une poudre jaune très clair (presque incolore) de **2** pur ( $m = 1,04$  g, 73%). Des cristaux incolores de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X sont obtenus par diffusion lente de pentane sur une solution de ce composé dans le THF.



RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,94 (m, 8H, *o*-Ph), 7,10 (m, 12H, *m*- *p*-Ph), 1,38 (t,  $J = 2,2$  Hz, 1H, PCHP).  
 RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  38,6.

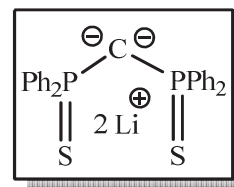
Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{KP}_2\text{S}_2$  ( $M = 486,61$ ) ; calculée : C, 61,71; H, 4,35; S, 13,18% ; trouvée : C, 61,29; H, 4,43; S, 12,95%.

(2) Dans un ballon de 100 mL,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (57,3 mg, 0,44 mmol) est additionné à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (200 mg, 0,44 mmol) dans le THF (30 mL). Après 10 mn à 20 °C, la solution orangée est évaporée sous vide laissant une poudre orangée ( $m = 207,7$  mg, 97%). La poudre analysée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  ne montre que la présence de **2** et sa coloration est due à une impureté colorée dans le réactif  $\text{KCH}_2\text{Ph}$ .

(3) Dans un ballon de 100 mL,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (8,6 mg, 0,066 mmol) est additionné à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (30 mg, 0,066 mmol) dans le toluène (10 mL). Après 16 h à 20 °C, la solution rouge orangé a viré au jaune très clair avec formation d'un précipité orangé qui est filtré puis séché sous vide primaire pendant 15 h à 25 °C ( $m = 21,8$  mg, 68%). Le composé formé est insoluble dans le toluène.

(4) Dans un tube de RMN,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (2,9 mg, 0,022 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (10 mg, 0,022 mmol) dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL). Après 12 h à 20 °C, la solution initialement rouge orangé est devenue plus pâle et un précipité blanc s'est formé. Celui-ci est lavé par  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 1 mL) puis séché sous vide ( $m = 7$  mg, ~70%).

- **Synthèses de  $\text{Li}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  ( $\text{Li}_2\text{SCS}$ ) (**3**)**



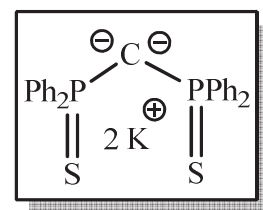
(1) Dans un ballon de 50 mL, MeLi en poudre (97 mg, 4,4 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (1,00 g, 2,2 mmol) dans le toluène (10 mL). La solution incolore vire au jaune clair après 8 h à 20 °C ; quelques dégazages sous vide sont effectués régulièrement pour éliminer le  $\text{H}_2$  libéré. Le composé **3** formé est conservé en solution et utilisé tel quel.

RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (toluène) :  $\delta$  23,4.

(2) Dans un ballon de 50 mL, MeLi en poudre (172,5 mg, 8,8 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (2,00 g, 4,4 mmol) partiellement solubilisé dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL). Après 6 h à 20 °C, la solution initialement incolore a viré au jaune clair ; quelques dégazages sous vide sont effectués régulièrement pour éliminer le  $\text{H}_2$  libéré. Après filtration et évaporation sous vide du solvant,  $\text{Li}_2\text{SCS}(\text{Et}_2\text{O})_{1,5}$  est récupéré pur sous forme de poudre jaune pâle ( $m = 2,51$  mg, 99%).<sup>23</sup>

(3) Dans un tube de RMN,  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (8,4 mg, 0,089 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20 mg, 0,044 mmol) dans le THF (1 mL). La couleur de la solution vire immédiatement au jaune mais le composé se dégrade très rapidement en composé mono-anionique  $\text{LiSCHS}$  (**1**) (vérification par RMN  $^{31}\text{P}$ ).

- **Synthèses de  $\text{K}_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  ( $\text{K}_2\text{SCS}$ ) (**4**) et  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**)**

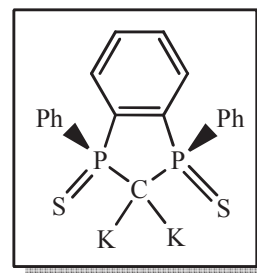


(1) Dans un tube de RMN, 2 équiv. de  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (6 mg, 0,089 mmol) sont ajoutés à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20 mg, 0,044 mmol) dans le  $\text{THF}-d_8$  (0,5 mL). Après 3 h à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation de toluène, de  $\text{KSCHS}$  (**2**) (minoritaire) et de  $\text{K}_2\text{SCS}$  (**4**) (majoritaire). Néanmoins, **4** n'est pas stable dans le THF et, en plus de sa transformation en  $\text{KSCHS}$  (**2**), évolue lentement (15 h à 20 °C) vers le composé  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**).

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}_2\text{SCS}$  (**4**) :  $\delta$  8,12 (m, 8H, *o*-Ph), 6,87 (m, 12H, *m-p*-Ph).



(2) Dans un ballon de 50 mL,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (87,1 mg, 0,668 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (100 mg, 0,223 mmol) dans le THF (20 mL). Après 12 h à 20 °C, le précipité de  $\text{KPh}$  (signal à 7,23 ppm en RMN  $^1\text{H}$ ) est filtré. Le volume de la solution est réduit par évaporation à 5 mL, et la diffusion lente de pentane (20 mL) dans la solution conduit à la formation de cristaux jaunes foncés du produit **5** après une nuit à 20 °C. Ces cristaux sont ensuite lavés par du toluène (x 5 mL) et séchés sous vide ( $m = 94,8$  mg, 72%).

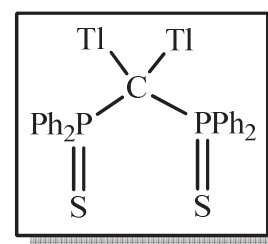


RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{K}_2[\text{C}(\text{PhPS})_2(\text{C}_6\text{H}_4)]$  (**5**) :  $\delta$  7,78 (m, 4H, *o*-Ph), 7,43 (m, 2H, *p*-Ph), 6,99 (m, 8H, *m*-Ph et cycle- $\text{C}_6\text{H}_4$ ).

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$  ( $M = 590,80$ ) ; calculée : C, 54,89; H, 5,12; S, 10,85% ; trouvée : C, 54,79; H, 5,28; S, 10,66%

#### • Synthèse de $\text{Tl}_2\text{SCS}$ (**6**)

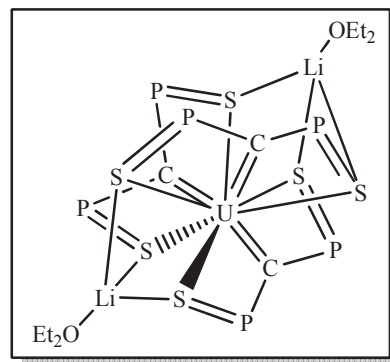
Dans un tube de RMN,  $\text{TlBr}$  (35 mg, 0,12 mmol) est additionné à une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (0,1 mL, 0,046 mmol) dans un mélange toluène/éther (1 mL, 10 : 1). Après 15 h à 60 °C, un précipité marron est observé ainsi qu'une faible quantité de cristaux jaunes de **6**, caractérisés par diffraction des rayons X.



## C. Synthèses des complexes carbéniques de l'uranium(IV)

### • Synthèses du complexe tris-carbénique $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$ (**7**)

(1) Dans un ballon de 250 mL,  $\text{UCl}_4$  (282,3 mg, 0,74 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**1**), préparé *in situ* à partir de 1,00 g (2,23 mmol) de  $\text{SCH}_2\text{S}$  et 2,79 mL d'une solution 1,6 M de  $\text{MeLi}$  dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (4,46 mmol) dans l'éther diéthylique (50 mL). La suspension est agitée pendant 48 h à 20 °C puis le solvant est évaporé sous vide et le résidu orangé est séparé du sel par extraction dans le toluène (50 mL). Après évaporation du solvant, **7** est récupéré pur sous la forme d'une poudre orange ( $m = 1,086$  g, 84%).

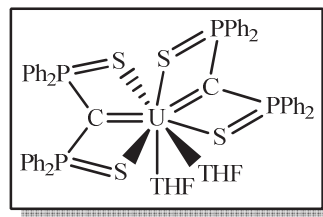


RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  19,78 (s, 12H, *o*-Ph), 11,89 (t,  $J = 7$  Hz, 12H, *m*-Ph), 10,59 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, *p*-Ph), 9,61 (s, 12H, *o*-Ph], 6,54 (t,  $J = 7$  Hz, 12H, *m*-Ph), 6,40 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, *p*-Ph), 3,42 (q,  $J = 7$  Hz, 8H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 1.16 (t,  $J = 7$  Hz, 12H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  -562 (br,  $w_{1/2} = 120$  Hz).

(2) Dans un tube de RMN,  $\text{UCl}_4$  (10 mg, 0,026 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**1**) (120  $\mu\text{L}$ , 0,026 mmol) préparé *in situ* dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL). Après agitation de la suspension pendant 48 h à 20 °C, on note la présence d'insolubles blanc ( $\text{LiCl}$ ) et vert ( $\text{UCl}_4$  résiduel). La diffusion de pentane dans la phase étherée conduit, après 15 h à 20 °C, à la formation de cristaux jaunes de **7**, caractérisés par diffraction des rayons X.

- **Synthèses du complexe bis-carbénique neutre [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**)**

(1) Dans un ballon de 100 mL, UCl<sub>4</sub> (55,0 mg, 0,14 mmol) et [Li(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[U(SCS)<sub>3</sub>] (**7**) (506 mg, 0,29 mmol) sont dissous dans le THF (30 mL). La couleur de la solution vire rapidement à l'orange foncé, et après 6 h à 20 °C, le solvant est évaporé sous vide et le résidu séché pendant 15 h sous vide primaire. Les sels sont éliminés par extraction de **8** dans le toluène en utilisant un soxhlet. Le produit est récupéré pur sous la forme d'une poudre orange après évaporation du solvant (m = 534 mg, 97%). Des cristaux orange clair du complexe [U(SCS)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]·1,5py·0,5THF (**9**·1,5py·0,5THF) sont obtenus en 12 h, par diffusion lente de pentane dans une solution de **8** dans la pyridine.



<sup>1</sup>H NMR de **8** : δ 25,72 (s, 16H, *o*-Ph), 12,77 (s, 16H, *m*-Ph), 11,41 (s, 8H, *p*-Ph). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} : δ -324 (*w*<sub>1/2</sub> = 290 Hz).

Analyse élémentaire pour C<sub>58</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>P<sub>4</sub>S<sub>4</sub>U (*M* = 1275,25) ; calculée : C, 54,63; H, 4,43; S, 10,06% ; trouvée : C, 55,16; H, 4,53; S, 9,94%.

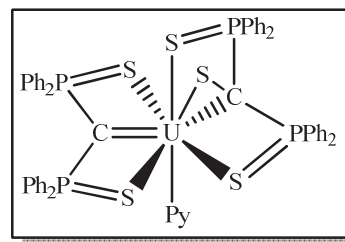
(2) Dans un ballon de 100 mL contenant UCl<sub>4</sub> (100 mg, 0,23 mmol) et 2 équiv. de SCH<sub>2</sub>S (236,2 mg, 0,46 mmol) en solution dans le THF (25 mL), 4 équiv. de LiCH<sub>2</sub>TMS (104,1 mg, 1,10 mmol) sont ajoutés. Après 3 h à 20 °C, la solution orange est évaporée sous vide, livrant un solide marron orangé expansé. Une extraction dans un soxhlet par le toluène (20 mL) suivie de l'évaporation du solvant permet de récupérer **8** pur (m = 534 mg, 98%).

(3) Dans un tube de Schlenk fermé par une vanne de type Young, UCl<sub>4</sub> (50 mg, 0,13 mmol) est dissout dans la quantité minimum de THF (1 mL). Une zone tampon est créée par addition lente de toluène (tol/THF, 5 : 1) puis 2,36 mL (0,26 mol) d'une solution de Li<sub>2</sub>SCS (**1**) dans le toluène (C = 1,11 mol.mL<sup>-1</sup>) sont ensuite additionnés à la solution verte de UCl<sub>4</sub>, dont la couleur vire rapidement au marron foncé après agitation. Après 15 min à 20 °C, les solvants sont évaporés sous vide, laissant un résidu marron foncé qui est séché pendant 5 h sous vide primaire. Le produit est obtenu pur sous la forme d'une poudre orange après extraction dans le toluène (3 mL) et évaporation du solvant (m = 159 mg, 95%).

(4) Dans un tube de RMN, SCH<sub>2</sub>S (18,4 mg, 0,04 mmol) est ajouté à une solution de U(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (10,8 mg, 0,02 mmol) dans 0,4 mL de THF-*d*<sub>8</sub>. Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 5 h. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre la présence des complexes [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) et [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) dans le rapport 75 : 25.

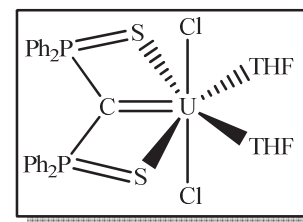
- **Cristaux de [U(SCS)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]·1,5py·0,5THF (**9**·1,5py·0,5THF) et [U(SCS)(CS{Ph<sub>2</sub>PS}<sub>2</sub>)(py)] (**10**)**

Dans un tube de RMN, [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) est chauffé pendant 4 h à 80 °C dans la pyridine. Le refroidissement lent de la solution mène à la formation de cristaux orangés de **10**, en plus de cristaux orange clair du complexe **9**·1,5py·0,5THF.



- **Synthèses du complexe mono-carbénique neutre [U(SCS)Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**11**)**

(1) Dans un ballon de 50 mL, UCl<sub>4</sub> (29,8 mg, 0,078 mmol) et [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) (100 mg, 0,078 mmol) sont dissous dans 15 mL de THF. La solution orangée est maintenue pendant 3 h à 20 °C et après évaporation du solvant et séchage pendant 15 h sous vide primaire, **11** est récupéré pur et de façon quantitative sous la forme d'une poudre orange.



<sup>1</sup>H NMR : δ 17,04 (s, 8H, *o*-Ph), 10,87 (t, *J* = 7 Hz, 8H, *m*-Ph), 9,88 (t, *J* = 7 Hz, 4H, *p*-Ph).  
RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} : δ -600,1.

Analyse élémentaire pour C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>U (*M* = 899,65); calculée : C, 43,94; H, 4,17; S, 6,95; trouvée : C, 44,05; H, 4,03; S, 7,13%.

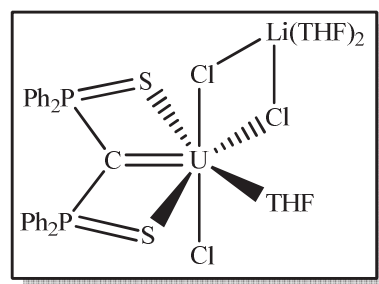
- **Synthèse du complexe mono-carbénique [U(SCS)Cl<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] (**11'**)**

Dans un tube de RMN, le complexe [U(SCS)Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**11**) (10 mg, 0,011 mmol) est dissout dans 0,3 mL de pyridine, la solution est laissée sous agitation pendant 20 minutes à température ambiante, une poudre orange est obtenue après évaporation sous vide du solvant.

RMN <sup>1</sup>H (Tol-*d*<sub>8</sub>): δ 13,01 (s, 8H, *o*-Ph), 9,71 (t, *J* = 7,2 Hz, 8H, *m*-Ph), 8,66 (t, *J* = 6,6 Hz, 4H, *p*-Ph), 7,74 (m, 1H, py), 7,41 (m, 2H, py), 7,23 (s, 2H, py).

- **Synthèses de [Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>][U(SCS)Cl<sub>4</sub>] et cristaux du complexe mono-carbénique [Li(THF)<sub>2</sub>][U(SCS)Cl<sub>3</sub>(THF)] (**12**)**

(1) Dans un tube de Schlenk fermé par une vanne de type Young, UCl<sub>4</sub> (50 mg, 0,13 mmol) est dissout dans le minimum de THF (4 mL). Une zone tampon est créée par addition lente de toluène (Tol : THF = 5 : 1) puis 1,15 mL (0,13 mmol) d'une solution 0,11 mmol.mL<sup>-1</sup> de Li<sub>2</sub>SCS (**1**)



dans le toluène est ensuite ajouté à la solution dont la couleur vire immédiatement au marron foncé. Après 5 mn à 20 °C, les solvants sont évaporés, laissant un résidu marron foncé de formulation [Li<sub>2</sub>(THF)<sub>4</sub>][U(SCS)Cl<sub>4</sub>]. (m = 143 mg, 99%) Ce composé est peu soluble dans le toluène et **12** ne peut être obtenu par extraction dans ce solvant. Le résidu brut pourra être utilisé tel quel par la suite.

(2) Dans un ballon de 100 mL contenant UCl<sub>4</sub> (100 mg, 0,26 mmol) et 2 équiv. de SCH<sub>2</sub>S (233,2 mg, 0,52 mmol) en solution dans le THF (25 mL), 4 équiv. de LiCH<sub>2</sub>TMS (104,1 mg, 1,10 mmol) sont ajoutés à 20 °C induisant un changement immédiat de la couleur de la solution, du vert clair au marron foncé. Après 8 h d'agitation magnétique, un deuxième équiv. de UCl<sub>4</sub> (100 mg, 0,26 mmol) est introduit et le solvant est évaporé sous vide après 8 h. Peu soluble dans le toluène ou Et<sub>2</sub>O, le produit **12** ne peut être complètement séparé des sels. Des microcristaux jaune foncé de **12**, de qualité suffisante pour une étude par diffraction des rayons X, sont obtenus à 20 °C par diffusion lente de pentane dans une solution du résidu marron dans le THF. La recristallisation de la poudre marron dans l'éther diéthylique donne le complexe dimère [Li(THF)(Et<sub>2</sub>O)U(SCS)(μ-Cl)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**13**) après deux jours à 20 °C.

RMN <sup>1</sup>H de **12** : δ 21,3 (br s, *w*<sub>1/2</sub> = 215 Hz, 8H, *o*-Ph), 11,68 (s, *w*<sub>1/2</sub> = 30 Hz, 8H, *m*-Ph), 10,55 (s, *w*<sub>1/2</sub> = 30 Hz, 4H, *p*-Ph). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} : aucun signal détecté.

(3) Dans un tube de RMN, un équiv. de LiCl (1,4 mg, 0,032 mmol) est ajouté à une solution de  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**) (30 mg, 0,032 mmol) dans le THF- $d_8$  (0,4 mL). Après 5 mn à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre les signaux du complexe « ate »  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**).

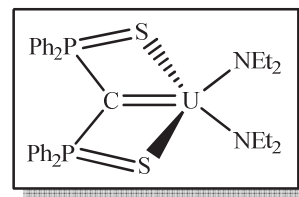
(4) Dans un ballon de 50 mL, 2 équiv. de  $\text{UCl}_4$  (29,8 mg, 0,078 mmol) sont ajoutés à une solution de  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2][\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) (68,1 mg, 0,039 mmol) dans le THF (15 mL). La solution dont la couleur vire immédiatement à l'orangé est laissée sous agitation pendant 6 h à 20 °C. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation des complexes  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) et  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**) dans les proportions 67 : 33%.

(5) Dans un tube de RMN,  $\text{UCl}_4$  (10 mg, 0,023 mmol) et un équiv. de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (11,3 mg, 0,023 mmol) sont solubilisés dans le THF- $d_8$  (0,5 mL) puis 2 équiv. de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (4,3 mg, 0,046 mmol) sont additionnés. Après 2 h à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation des complexes  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) (non majoritaire),  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) (très faible quantité < 10%) et plusieurs autres produits non identifiés (singulet à 13,21 ppm, signal large à 8,84 ppm, triplets de faibles intensités entre 0 et 3,5 ppm). Par addition d'un troisième équiv. de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (2,2 mg, 0,023 mmol), les signaux non attribués disparaissent au profit de ceux de  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  qui devient majoritaire, mais avec l'apparition de nouveaux signaux non identifiés dans la zone 8–26 ppm.

(6) Dans un tube de RMN, une « zone tampon » est créée par addition lente de toluène (0,5 mL) sur une solution de  $[\text{U}(\text{Et}_2\text{O})_2]$  (9,8 mg, 0,011 mmol) dans 0,1 mL de THF, puis un équiv. de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**1**) (50  $\mu\text{L}$ , 0,011 mmol, d'une solution 0,22  $\text{mol.L}^{-1}$  dans le toluène) est additionné à l'aide d'une micro-seringue. La solution rouge orangé devient rapidement sombre. Le solvant est alors évaporé sous vide puis le résidu poudreux marron foncé est extrait dans le toluène (2 mL) mais le complexe peu soluble ne peut pas être complètement séparé des sels. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans le THF- $d_8$  montre la formation d'un complexe mono-carbénique de l'uranium(IV) sans pouvoir déterminer si ce complexe est l'espèce neutre  $[\text{U}(\text{SCS})\text{I}_2(\text{THF})_2]$  ou « ate »  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{I}_3(\text{THF})_x]$ . Cette expérience n'a été reproduite que très peu de fois car  $[\text{U}(\text{Et}_2\text{O})_2]$  provoque l'ouverture de cycle du THF, et la première étape de cette synthèse doit être réalisée très rapidement pour minimiser cette dégradation.

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  29,45 (s, 8H, *o*-Ph), 13,66 (s, 8H, *m*-Ph), 12,06 (s, 4H, *p*-Ph).

• **Synthèse du complexe [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**14**)**



(1) Dans un tube de RMN, SCH<sub>2</sub>S (9,2 mg, 0,02 mmol) est ajouté à U(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (10,8 mg, 0,02 mmol) en solution dans le benzène-*d*<sub>6</sub> puis le mélange est chauffé à 60 °C pendant 5 h. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre la présence du complexe **14** mais la réaction n'est pas totale et fournit des sous-produits non séparables.

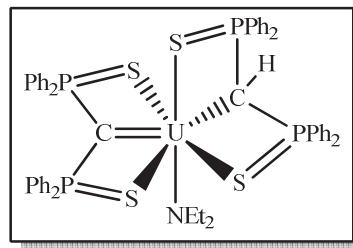
RMN <sup>1</sup>H : δ 49 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 18,17 (s, 8H, *o*-Ph), 14,32 (s, 8H, *m*-Ph), 12,52 (s, 4H, *p*-Ph), -17,53 (s, 8H, CH<sub>2</sub>). RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} : δ -404.4.

(2) Dans un tube de RMN, [UI<sub>4</sub>(dioxane)<sub>2</sub>] (15 mg, 0,016 mmol) et LiNEt<sub>2</sub> (5,1 mg, 0,032 mmol) sont dissous dans Et<sub>2</sub>O (1 mL) et après 1 h à 20 °C, la solution initialement rouge est devenue marron vert. Une solution contenant 1 équiv. de Li<sub>2</sub>SCS (36 μL, 0,016 mmol) dans l'éther est alors ajoutée et après 3 h, le solvant est évaporé sous vide. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H dans le THF-*d*<sub>8</sub>, montre la formation de deux produits majoritaires, [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**14**) (confirmé par RMN <sup>31</sup>P) et [Li(THF)<sub>x</sub>][U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I], qui n'ont pas été isolés.

(3) Dans un tube de RMN, Li<sub>2</sub>SCS (**1**) (12,0 mg, 0,026 mmol) en solution dans le toluène (1 mL) est ajouté à une solution de UCl<sub>4</sub> (10,0 mg, 0,026 mmol) dans le THF (0,2 mL). Après 5 mn à 20 °C, les solvants sont évaporés et la poudre orangée est redissoute dans le THF (1 mL). Deux équiv. de LiNEt<sub>2</sub> (8,2 mg, 0,052 mmol) sont ensuite ajoutés et le spectre de RMN <sup>31</sup>P montre, après 6 h d'agitation, un pic majoritaire à δ = -404,4 ppm et trois autres pics minoritaires. Le complexe désiré n'a pu être isolé pur.

• **Synthèse du complexe [U(SCS)(SCHS)(NEt<sub>2</sub>)] (**15**)**

(1) Dans un ballon de 25 mL, SCH<sub>2</sub>S (116,6 mg, 0,26 mmol) est ajouté à une solution de U(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (69,2 mg, 0,128 mmol) dans Et<sub>2</sub>O (10 mL). Après 6 h à 20 °C, le volume de la solution orangée est réduit des deux tiers par évaporation et



des cristaux jaune foncé du complexe **15** sont obtenus après deux jours à 20 °C. Ces cristaux sont lavés par du toluène puis séchés (*m* = 131 mg, 85%). La structure cristalline de **15**·toluène a été résolue par diffraction des rayons X sur des cristaux obtenus à partir d'une solution concentrée dans le toluène à 20 °C pendant 12 heures.

RMN <sup>1</sup>H (benzène-*d*<sub>6</sub>) : δ 63,47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 45,12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 42,63 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 20,14 (s, 8H, o-Ph), 12,18 (s, 8H, *m*-Ph), 11,98 (s, 8H, o-Ph), 10,48 (s, 4H, *p*-Ph), 9,06-6,11 (m, 12H, *m*-*p*-Ph), le proton PCHP n'est pas détecté. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (THF-*d*<sub>8</sub>): δ 43,17 (PCHP), – 495 (*w*<sub>1/2</sub> = 219 Hz, PCP).

Analyse élémentaire pour C<sub>54</sub>H<sub>51</sub>NP<sub>4</sub>S<sub>4</sub>U (*M* = 1204,17) ; calculée : C, 53,86; H, 4,27; N, 1,16; trouvée : C, 53,53; H, 4,51; S, 1,06%.

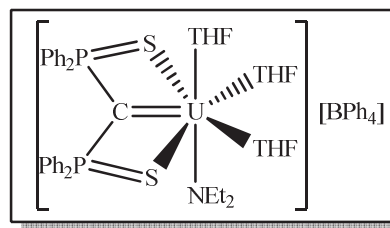
(2) Dans un ballon de 25 mL, [U<sub>4</sub>(dioxane)<sub>2</sub>] (30,0 mg, 0,032 mmol) et 4 équiv. de LiNEt<sub>2</sub> (10,3 mg, 0,13 mmol) sont dissous dans Et<sub>2</sub>O (5 mL). Après 2 h à 20 °C, la solution marron vert est filtrée puis 2 équiv. de SCH<sub>2</sub>S (29,2 mg, 0,065 mmol) sont ajoutés, provoquant un changement de couleur vers l'orange. Après 6 h, la solution est concentrée, et des cristaux jaune foncé de **15** sont obtenus après deux jours à 20 °C.

(3) Le complexe [U(SCS)(SCHS)(NEt<sub>2</sub>)] (**15**) se transforme quantitativement et en quelques minutes dans le THF à 20 °C en composé [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**), résultant de la déprotonation du ligand SCHS par l'amidure NEt<sub>2</sub> du complexe ; l'amine libre HNEt<sub>2</sub> est détectée par RMN <sup>1</sup>H. Le complexe **15** est bien un intermédiaire lors de la synthèse de [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**).



- **Synthèse du complexe  $[U(SCS)(NEt_2)(THF)_3][BPh_4]$  (**16**)**

(1) Dans un ballon de 50 mL,  $SCH_2S$  (115,8 mg, 0,25 mmol) est ajouté à une solution de  $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$  (200 mg, 0,25 mmol) dans le THF (30 mL). La solution dont la couleur vire au rouge immédiatement est maintenue sous agitation pendant 5 mn à 20 °C. Le THF est ensuite évaporé sous vide et **16** est obtenu quantitativement sous la forme d'une poudre rouge (330 mg).



RMN  $^1H$  :  $\delta$  137,90 (s, 4H,  $CH_2$ ), 53,80 (s, 6H,  $CH_3$ ), 29,98 (s, 8H, o-Ph), 14,03 (s, 8H, *m*-Ph), 12,14 (s, 4H, *p*-Ph). RMN  $^{31}P$  { $^1H$ } :  $\delta$  -122,4 ppm.

Analyse élémentaire pour  $C_{65}H_{74}BNO_3P_2S_2U$  ( $M = 1292,21$ ) ; calculée : C, 60,42; H, 5,77; S, 4,96; trouvée : C, 59,70; H, 5,69; S, 4,82%.

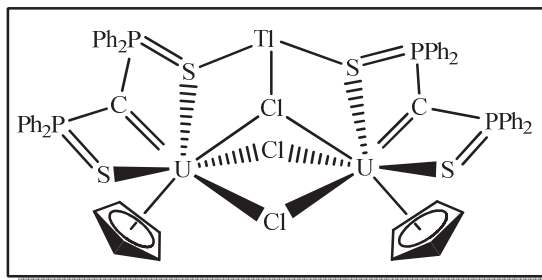
(2) Dans un tube de RMN,  $SCH_2S$  (5,8 mg, 0,013 mmol) est ajouté à une suspension de  $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$  (10,0 mg, 0,013 mmol) dans 1 mL de toluène. Un gel se forme, l'addition de THF dans le tube ne permet pas de solubiliser le mélange.

- **Cristaux de  $[Li(THF)_2U(SCS)(NEt_2)(\mu-O)]_2$  (**17**)**

Dans un tube de RMN, à une suspension de  $[U(NEt_2)_3][BPh_4]$  (10,1 mg, 0,013 mmol) dans 0,3 mL de toluène est additionné une solution de  $Li_2SCS$  (**3**) (6,0 mg, 0,013 mmol) dans le toluène (0,1 mL). Le tube est placé pendant 2 h dans un bain à ultrasons, et la solution initialement jaune devient orange puis un précipité marron se dépose. Après évaporation du solvant sous vide, le résidu est dissous dans le  $THF-d_8$  (0,4 mL) et le spectre de RMN  $^1H$  montre la formation de plusieurs produits non identifiés. La structure cristalline du complexe **17** a été résolue par analyse de la diffraction des rayons X sur des cristaux rouges obtenus en très faible quantité à partir d'une solution concentrée dans le  $THF-d_8$  après une semaine à la température ambiante. Ce complexe résulte de la présence accidentelle de traces d'eau dans le tube de RMN.

- **Synthèses du complexe  $[\text{Ti}\{\text{U}(\text{Cp})(\text{SCS})\}_2(\mu\text{-Cl})_3]$  (18)**

(1) Dans un tube de RMN, le complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) a été préparé *in situ* en mélangeant une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (30 mg, 0,065 mmol) dans le mélange 5 : 1 de toluène et d'éther diéthylique (1 mL) à une solution de  $\text{UCl}_4$  (25,1 mg, 0,065



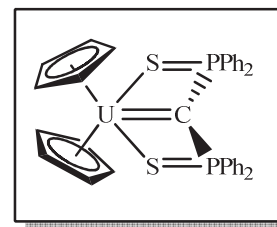
mmol) dans le THF (0,2 mL).  $\text{TiCp}$  sublimé (17,7 mg, 0,065 mmol) est ajouté. Le tube est placé dans le bac à ultra-sons pendant 6 h au cours desquelles les sels  $\text{LiCl}$  et  $\text{TiCl}$  précipitent, puis la solution est filtrée et les solvants évaporés sous vide laissant une poudre rouge ( $m = 52,9$  mg, 90%). Par diffusion lente de pentane dans la solution du produit dans le mélange toluène-THF, des cristaux rouges de  $\mathbf{18} \cdot 2\text{toluène}$ , de qualité suffisante pour une étude cristallographique, sont obtenus après 15 h à 20 °C.

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  21,11 (s, 8H, *o*-Ph), 11,61 (s, 8H, *m*-Ph), 10,47 (s, 4H, *p*-Ph), -17,27 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  -375 ( $w_{1/2} = 54$  Hz).

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Cl}_3\text{P}_4\text{S}_4\text{TiU}_2$  ; calculée : C, 44,56; H, 3,31; S, 6,42; trouvée : C, 45,09; H, 3,69; S, 6,01%.

- **Synthèses du complexe  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  (19)**

(1) Dans un ballon de 100 mL, 2 équiv. de  $\text{TiCp}$  (283,8 mg, 1,06 mmol) sont additionnés à  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) préparé *in situ* à partir de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (30,9 mg, 0,53 mol) dans 50 mL de toluène et  $\text{UCl}_4$  (200 mg, 0,53 mmol) dans le THF (10 mL). Le mélange est agité pendant 6 h à 20 °C, puis la solution est filtrée et les solvants sont évaporés sous vide. Le produit est extrait dans le toluène (50 mL) et récupéré sous la forme d'une poudre orange clair ( $m = 338,9$  mg, 79%). Des cristaux orange foncé de  $\mathbf{19} \cdot \text{toluène}$  se forment après 24 h à partir d'une solution concentrée dans le toluène.



RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  20,63 (t,  $J = 7,2$  Hz, 8H, *o*-Ph), 11,14 (t,  $J = 7,2$  Hz, 8H, *m*-Ph), 9,94 (t,  $J = 7,2$  Hz, 8H, *p*-Ph), -13,60 (s, 10H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  -361,4.

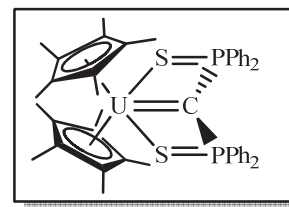
Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_2\text{U}$  ( $M = 814,72$ ) ; calculée : C, 51,60; H, 3,71; S, 7,87; trouvée : C, 51,17; H, 4,94. S, 7,25%.

(2) Dans un tube de RMN, une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (30,0 mg, 0,065 mmol) dans un mélange 20 : 1 de toluène et d'éther diéthylique (1 mL) est additionnée à une solution de  $\text{UCl}_4$  (25 mg, 0,065 mmol) dans le THF (0,2 mL). La solution est évaporée sous vide et le résidu est dissous dans 0,4 mL de  $\text{THF-}d_8$ . Un équiv. de  $\text{TiCp}$  (17,7 mg, 0,065 mmol) est ensuite additionné à la solution à 20 °C. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation initiale de  $[\text{Ti}\{\text{U}(\text{Cp})(\text{SCS})\}_2(\mu\text{-Cl})_3]$  (**18**) qui disparaît progressivement au profit des dérivés  $[\text{U}(\text{Cp})_2(\text{SCS})]$  (**19**) et  $[\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_2(\text{THF})_2]$  (**11**). L'addition d'un 2<sup>ème</sup> équiv. conduit à la formation quantitative de **19**.

(3) Dans un tube de RMN, l'addition de  $\text{TiCp}$  (3,5 mg, 0,013 mmol) à une solution de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)(\text{SCS})(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) (0,013 mmol) dans 0,5 mL de  $\text{THF-}d_8$  (préparé *in situ* à partir d'un mélange de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  (10,0 mg, 0,013 mmol) et  $\text{SCH}_2\text{S}$  (5,8 mg, 0,013 mmol) dans 1 mL de THF et débarrassé de l'amine libérée) provoque l'apparition d'un précipité gris-blanc de  $\text{TiBPh}_4$  après sonication pendant 4 h. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation du complexe **19** qui ne peut être séparé du complexe  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**8**) présent en très faible quantité et de nombreux sous-produits non identifiés.

#### • Synthèses du complexe $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$ (**20**)

(1) Dans un ballon de 50 mL,  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$  (100 mg, 0,17 mmol) en solution dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) est ajouté à 20 °C à une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL) préparée au préalable à partir de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (77 mg, 0,17 mmol) et 2 équiv. de  $\text{MeLi}$  (216  $\mu\text{L}$  d'une solution 1,6 M dans l'éther diéthylique, 0,34 mmol). Après 20 mn d'agitation aux ultra-sons, la solution rouge est filtrée puis concentrée à 10 mL. Après 24 h à 20 °C, des cristaux rouge vif se sont déposés. Ceux-ci sont filtrés et séchés sous vide ( $m = 141,2$  mg, 87%).



RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  13,30 (s, 8H, *o*-Ph), 9,75 (t, 8H, *m*-Ph) et 9,28 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H, *p*-Ph), 5,70 (15H,  $\text{Cp}^*$ ). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  -665,6.

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{45}\text{H}_{50}\text{P}_2\text{S}_2\text{U}$  ( $M = 954,98$ ) ; calculée : C, 56,60; H, 5,28; S, 6,72; trouvée: C, 55,85; H, 5,28; S, 6,38%.

(2) Dans un ballon de 50 mL,  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$  (100 mg, 0,17 mmol) partiellement dissout dans le toluène (20 mL) est ajouté à 20 °C à une solution de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans l'éther (1 mL) préparée au préalable à partir de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (77 mg, 0,17 mmol) et 2 équiv. de MeLi (216  $\mu\text{L}$  à 1,6 M dans l'éther diéthylique, 0,34 mmol). Le ballon est placé dans le bain aux ultra-sons pendant 3 h et un précipité blanc de LiCl se forme. La solution est filtrée puis les solvants évaporés sous vide pour donner une poudre rouge de **20**. ( $m = 108,7$  mg, 67%).

#### ○ Autres tentatives :

(a) Dans un tube de RMN,  $\text{SCH}_2\text{S}$  (8,3 mg, 0,018 mmol) est ajouté à une solution de  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Me}_2]$  (10,0 mg, 0,018 mmol) dans le benzène- $d_6$  (0,3 mL). Le tube est chauffé à 100 °C pendant 12 h, et la couleur de la solution initialement marron vire au rouge. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation de produits de dégradation non identifiés et l'absence du produit désiré.

(b) Dans un tube de RMN, le complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**) (52,7 mg, 0,052 mmol) dans le THF- $d_8$  (0,4 mL) est additionné à 2 équiv. de  $\text{KCp}^*$  (18,2 mg, 0,10 mmol) ou  $\text{Cp}^*\text{MgCl}(\text{THF})$  (27,8 mg, 0,104 mmol). Après 4 h à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre trois signaux paramagnétiques de  $\text{Cp}^*$  correspondant à des complexes non identifiés.

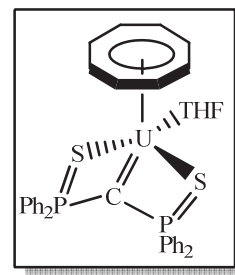
(c) Dans un tube de RMN, l'addition de  $\text{KCp}^*$  (4,5 mg, 0,026 mmol) à une solution de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)(\text{SCS})(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) (0,013 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$  (préparé *in situ* à partir d'un mélange de  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  (10,0 mg, 0,013 mmol) et  $\text{SCH}_2\text{S}$  (5,8 mg, 0,013 mmol) dans 1 mL de THF et débarrassé de l'amine libérée) provoque un changement de couleur de la solution du rouge au marron-rouge et l'apparition d'un précipité de  $\text{KBPh}_4$  après sonication pendant 1 h dans le bac à ultra-sons. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation très majoritaire du complexe **20** qui ne peut être séparé d'autres sous-produits indéterminés.

#### ○ Etude de réactivité de $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$ (**20**) en présence d'une cétone (benzophénone)

Dans un tube de RMN, le complexe **20** (15 mg, 0,016 mmol) et 1 equiv. de benzophénone ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ) (2,9 mg, 0,016 mmol) sont dissous dans le toluène- $d_8$  (0,3 mL) ou dans le THF- $d_8$ . Après 24 h à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  ne montre pas les signaux du produit de couplage  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$  mais seulement ceux des produits de départ.

- **Synthèses du complexe [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**)**

(1) Dans un ballon de 100 mL, K<sub>2</sub>COT (40,4 mg, 0,22 mmol) solubilisé dans le THF (10 mL) est additionné à une solution de [U(SCS)Cl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**11**) (200 mg, 0,22 mmol) dans le THF (50 mL). Après 4 h à 20 °C, la solution est filtrée pour éliminer les cristaux vert



émeraude de [U(COT)<sub>2</sub>] apparus au fond du ballon. Le THF est évaporé, le produit est extrait dans le toluène (50 mL) et le solvant évaporé sous vide. La poudre résiduelle rouge-marron est lavée à l'éther diéthylique (15 mL) pour éliminer les impuretés (**8** et SCH<sub>2</sub>S) et le complexe **21** est récupéré pur (m = 152,5 mg, 80%). Des monocristaux rouge orangé de **21** sont obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du produit dans le THF.

RMN <sup>1</sup>H : δ 22,68 (s, 8H, *o*-Ph), 11,29 (s, 8H, *m*-Ph), 10,22 (s, 8H, *p*-Ph), -32,72 (s, 8H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} : δ -230,6.

Analyse élémentaire pour C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>S<sub>2</sub>U (*M* = 860,79) ; calculée : C, 51,63; H, 4,22; S, 7,45; trouvée : C, 49,94; H, 4,39; S, 7,29%.

(2) Dans un ballon de 50 mL, K<sub>2</sub>COT (11,8 mg, 0,064 mmol) est ajouté à une solution de [U(SCS)(NEt<sub>2</sub>)(THF)<sub>3</sub>][BPh<sub>4</sub>] (**16**) (81,5 mg, 0,064 mmol) dans le THF 20 mL. Le mélange est agité pendant 2 h à 20 °C et la solution est filtrée pour éliminer les sels KNEt<sub>2</sub> et KBPh<sub>4</sub>, puis évaporée à sec pour donner la poudre rouge de **21** (55 mg, 99%).

- **Autres tentatives :**

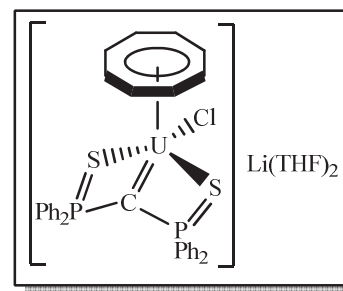
(a) Dans un tube de RMN, [U(COT)I<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (10 mg, 0,013 mmol) est ajouté à 1 équiv. de Li<sub>2</sub>SCS(Et<sub>2</sub>O)<sub>1,5</sub> (6,2 mg, 0,013 mmol) dans le benzène-*d*<sub>6</sub> (0,4 mL). Un précipité marron-noir apparaît rapidement mais le spectre de RMN <sup>1</sup>H ne montre pas la formation du produit désiré même après chauffage à 60 °C pendant 12 h. La même réaction effectuée dans Et<sub>2</sub>O mène à la précipitation de [U(COT)<sub>2</sub>] (précipité vert) après 12 h à 20 °C.

(b) Dans un tube de RMN, SCH<sub>2</sub>S (6,75 mg, 0,015 mmol) est ajouté à une solution de [U(COT)(N{TMS}<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (10 mg, 0,015 mmol) dans 0,4 mL de benzène-*d*<sub>6</sub>. Le tube est chauffé à 100 °C pendant 15 h et la solution devient rouge sombre. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre l'absence du produit désiré et la formation de produit de dégradation non identifiés. La même réaction est effectuée dans le THF, et le mélange est chauffé à 60 °C pendant 3 h. Le complexe [U(COT)<sub>2</sub>] est observé ainsi que d'autres produits inconnus présentant deux signaux paramagnétiques de ligand « COT » à -23,90 et -25,99 ppm.

(c) Dans un tube de RMN, SCH<sub>2</sub>S (10 mg, 0,022 mmol) et [K][U(COT)(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (13,3 mg, 0,022 mmol) sont solubilisés dans le THF (0,4 mL), puis le mélange est chauffé à 60 °C pendant 3 h. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H indique la formation de produits de dégradation non identifiés.

#### • Synthèse du complexe [U(COT)(SCS)Cl][Li(THF)<sub>2</sub>] (**22**)

(1) Dans un ballon de 50 mL, une solution de Li<sub>2</sub>SCS (**3**) (60 mg, 0,13 mmol) dans le toluène (20 mL) est ajoutée à une solution de UCl<sub>4</sub> (50 mg, 0,13 mmol) dans le THF (4 mL). Après 5 mn à 20 °C, les solvants sont évaporés sous vide. La poudre orangée est dissoute dans le THF (20 mL), puis une solution de K<sub>2</sub>COT (23,9 mg, 0,13 mmol) dans le THF (3 mL)



est versée lentement dans le ballon. Après 10 mn d'agitation aux ultra-sons, la solution rouge foncé est filtrée pour éliminer des cristaux verts de [U(COT)<sub>2</sub>], et les solvants sont évaporés sous vide. Le complexe **22** est extrait par le toluène (solubilité faible) et récupéré sous la forme d'une poudre orange (m = 75,6 mg, 60%).

RMN <sup>1</sup>H : δ 24,21 (s, 4H, Ph), 16,61 (s, 4H, Ph), 13,42 (s, 4H, Ph), 11,84 (s, 2H, Ph), 8,32 (s, 4H, Ph), 7,18 (s, 2H, Ph), -30,91 (s, 8H, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>). RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} : δ -352,1 ppm.

(2) Le spectre de RMN <sup>1</sup>H du mélange [U(COT)(SCS)(THF)] (**21**) (10 mg, 0,011 mmol) et de chlorure de lithium (0,5 mg, 0,011 mmol) dans le THF-*d*<sub>8</sub> (0,4 mL) montre la formation quantitative du complexe anionique **22**.

- **Tentative de synthèse du complexe  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{SCHS})][\text{BPh}_4]$**

Dans un tube de RMN,  $[\text{U}(\text{NEt}_2)_3][\text{BPh}_4]$  (20,1 mg, 0,026 mmol) est dissout dans 1 mL de THF puis 2 équiv. de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (23,2 mg, 0,051 mmol) sont ajoutés à 20 °C. Un changement de couleur vers le rouge est immédiatement observé. La solution est laissée sous agitation pendant 5 mn puis évaporée sous vide. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  ne montre pas la formation du produit souhaité ; seuls le complexe carbénique cationique  $[\text{U}(\text{SCS})(\text{NEt}_2)(\text{THF})_3][\text{BPh}_4]$  (**16**) et le second équiv. de  $\text{SCH}_2\text{S}$  qui n'a pas réagi sont observés. Le complexe carbénique cationique se dégrade à 50 °C.

### **Réactivité du complexe mono-carbénique $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$ (**12**)**

- **Tentative de synthèse du complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})(\text{CH}_2\text{TMS})_3]$**

Dans un tube de RMN, 3 équiv. de  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (7,4 mg, 0,078 mmol) sont ajoutés au complexe **12** (26,4 mg, 0,026 mmol) en solution dans un mélange 1 : 5 de THF et de toluène (1 mL). Après 4 h à 20 °C, la solution dont la couleur initialement marron orangé a viré au noir est évaporée à sec. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du résidu dans le  $\text{THF}-d_8$  (0,4 mL) indique la formation de plusieurs produits et leur évolution vers le complexe  $[\text{U}(\text{SCS})_2(\text{THF})_2]$  (**11**) (majoritaire) et une quantité importante de tétraméthylsilane.

- **Synthèse du complexe dimérique du zirconium  $[\text{Zr}(\text{SCS})\text{Cl}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$**

Dans un tube de RMN, le complexe  $[\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2]$  (5 mg, 0,013 mmol) est additionné à une solution du complexe **12** (13,5 mg, 0,013 mmol) dans 0,3 mL de  $\text{THF}-d_8$ . Après 6 h d'agitation à 20 °C, un dépôt de sel blanc est observé et le spectre de RMN montre la formation du complexe dimérique  $[\text{Zr}(\text{SCS})\text{Cl}(\text{THF})(\mu\text{-Cl})]_2$  (7,4 ppm (m, *o*-H) et 7,1 ppm (m, *p*- et *m*-H))<sup>24</sup> et la disparition des signaux de **12**.

## D. Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III) et de l'uranium(V)

### • Tentatives d'oxydation du complexe $[U(SCS)_2(THF)_2]$ (**8**)

(1) Par  $I_2$  : Dans un tube de RMN,  $I_2$  (2,0 mg, 0,008 mmol) est ajouté à une solution de **8** (20 mg, 0,015 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . La solution est agitée pendant 1 h à 20 °C. Le spectre de RMN montre la libération de SCH<sub>2</sub>S deutéré provenant de la dégradation du complexe, mais la formation du complexe de l'uranium(V)  $[U(SCS)_2I(THF)_2]$  n'est pas mise en évidence.

(2) Par l'oxyde de pyridine (pyO) : Dans un tube de RMN, pyO (1,5 mg, 0,015 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **8** (20 mg, 0,015 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . La solution est agitée aux ultra-sons pendant 6 h. Le spectre de RMN  $^1H$  montre la libération de SCH<sub>2</sub>S et l'absence de signaux paramagnétiques larges caractéristiques de complexes de l'uranium(V).

(3) Par l'oxyde d'amine Me<sub>3</sub>NO : Dans un tube de RMN, Me<sub>3</sub>NO (3,1 mg, 0,041 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **8** (52,3 mg, 0,041 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . La solution est agitée pendant 40 mn. Le spectre de RMN  $^{31}P$  confirme la dégradation du complexe et l'apparition de SCH<sub>2</sub>S après 4 h à 20 °C.

(4) Par O<sub>2</sub> : Dans un tube de RMN, une solution de **8** (10 mg, 0,008 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$  est placée sous une atmosphère d'oxygène. La solution est agitée aux ultra-sons à 20 °C pendant 3 h. Le spectre de RMN  $^1H$  montre la libération de SCH<sub>2</sub>S deutéré et l'absence de signaux paramagnétiques larges caractéristiques de complexes de l'uranium(V).

(5) Par Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> : Dans un tube de RMN, Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> (2,8 mg, 0,025 mmol) est ajouté à une solution de  $[U(SCS)_2(THF)_2]$  (**8**) (10 mg, 0,008 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . Après 5 h à 20 °C, les spectres de RMN  $^1H$  et RMN  $^{31}P$  ne montrent pas de signaux pouvant correspondre à un complexe de l'uranium(V) mais seulement les signaux du ligand neutre.

(6) Par AgI : Dans un tube de RMN, AgI (3,5 mg, 0,015 mmol) est ajouté à une solution de **8** (20 mg, 0,015 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . Après 4 h à 20 °C, un dépôt gris apparaît au fond du tube, mais les spectres de RMN  $^1H$  et RMN  $^{31}P$  ne montrent que la présence de SCH<sub>2</sub>S deutéré.

(7) Par CuCl : Dans un tube de RMN, CuCl (8,7 mg, 0,009 mmol) est ajouté à une solution de **8** (11,2 mg, 0,009 mmol) dans 0,3 mL de THF- $d_8$ . Après 6 h à 20 °C, un dépôt gris



apparaît au fond du tube, mais le spectre de RMN  $^1\text{H}$  ne montre que les signaux de  $\text{SCH}_2\text{S}$  deutéré.

- **Tentatives d'oxydation du complexe  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{Cl}_3(\text{THF})]$  (**12**)**

(1) Par  $\text{O}_2$  : Dans un tube de RMN, le composé **12** (10,0 mg, 0,01 mmol) en solution dans 0,3 mL de  $\text{THF-}d_8$  est placé sous atmosphère de  $\text{O}_2$ . Après 5 mn à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre les signaux de  $\text{SCH}_2\text{S}$  deutéré.

(2) Par l'oxyde de pyridine (pyO) : Dans un tube de RMN, pyO (1,1 mg, 0,01 mmol) est ajouté à une solution de **12** (10,0 mg, 0,01 mmol) dans 0,3 mL de  $\text{THF-}d_8$ . La solution est agitée pendant 15 h à 20 °C. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la libération de  $\text{SCH}_2\text{S}$  et l'absence de signaux paramagnétiques larges caractéristiques de complexes de l'uranium(V).

(3) Par  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  : Dans un tube de RMN,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (6,2 mg, 0,026 mmol) est ajouté à une solution de **12** (26,4 mg, 0,026 mmol) dans 0,3 mL de  $\text{THF-}d_8$ . Après 55 mn à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la libération de  $\text{SCH}_2\text{S}$  et l'absence de signaux paramagnétiques larges caractéristiques de complexes de l'uranium(V).

- **Tentatives d'oxydation du complexe  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2(\text{SCS})]$  (**20**)**

(1) Par  $\text{CuCl}$  : (a) Dans un tube de RMN,  $\text{CuCl}$  (5,2 mg, 0,05 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **20** (10,0 mg, 0,01 mmol) dans 0,3 mL de  $\text{THF-}d_8$ . Après 15 h à 90 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la présence de plusieurs signaux de  $\text{Cp}^*$  dans la zone 1-3 ppm.

(b) La même réaction dans le toluène- $d_8$  conduit à l'observation de plusieurs multiplets dans la zone 1-2 ppm et la formation majoritaire du complexe  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$ .

(c) Dans un tube de RMN,  $\text{CuCl}$  (9,1 mg, 0,09 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **20** (10,1 mg, 0,01 mmol) dans 0,3 mL de benzène- $d_6$ . Après 15 h à 110 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre essentiellement la formation du complexe  $[\text{U}(\text{Cp}^*)_2\text{Cl}_2]$ .

(2) Par  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  : Dans un tube de RMN,  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  (3,5 mg, 0,01 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **20** (10,0 mg, 0,01 mmol) dans 0,3 mL de  $\text{THF-}d_8$ . Après 4 h à 50 °C, le spectre de RMN  $^{31}\text{P}$  montre la dégradation du produit de départ et la libération de  $\text{SCH}_2\text{S}$  deutéré.

(3) Par l'oxyde de pyridine (pyO) : Dans un tube de RMN, pyO (1,1 mg, 0,01 mmol) est ajouté à 20 °C à une solution de **20** (10,0 mg, 0,01 mmol) dans 0,3 mL de THF-*d*<sub>8</sub>. Après 15 h à 20 °C, le spectre de RMN <sup>31</sup>P montre la dégradation d'une partie du complexe de départ et la libération de SCH<sub>2</sub>S deutéré.

- **Tentatives d'oxydation du complexe [Li(Et<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>[U(SCS)<sub>3</sub>] (**7**)**

(1) Par AgI : Dans un tube de RMN, AgI (1,4 mg, 0,006 mmol) est ajouté à une solution de **7** (10,1 mg, 0,006 mmol) dans 0,3 mL de THF-*d*<sub>8</sub>. Après 2 h à 25 °C, un précipité gris de Ag(0) s'est formé. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre la disparition du produit de départ et la présence de SCH<sub>2</sub>S deutéré.

(2) Par I<sub>2</sub> : Dans un tube de RMN, I<sub>2</sub> (1,5 mg, 0,06 mmol) est ajouté à une solution du complexe **7** (20,0 mg, 0,012 mmol) dans 0,3 mL de THF-*d*<sub>8</sub>. Après 30 mn à 25 °C, le sel LiI a précipité et le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre la disparition du produit de départ et la présence de SCH<sub>2</sub>S deutéré.

(3) Par TIBPh<sub>4</sub> : Dans un tube de RMN, TIBPh<sub>4</sub> (12,6 mg, 0,024 mmol) est ajouté à une solution de **7** (20,1 mg, 0,012 mmol) dans 0,3 mL de THF-*d*<sub>8</sub>. La solution jaune-marron est agitée pendant 20 mn à 20 °C. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H montre la formation du complexe [U(SCS)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (**8**) et l'apparition des signaux des hydrogènes ortho, méta- et para- du composé monoanionique TlSC(H-*d*)S.

- **Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(III)**

(1) Réduction du complexe  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{SCS})_3]$  (**7**) par l'amalgame de sodium  $\text{Na}(\text{Hg})$  : Dans un tube de RMN, un léger excès de  $\text{Na}(\text{Hg})$  à 2 % (10 mg, 0,045 mmol) est ajouté à **7** (15 mg, 0,015 mmol) en solution dans 0,3 mL de  $\text{THF}-d_8$ . Après quelques minutes à 20 °C, la couleur de la solution orangée a viré au marron-noir et une bille de mercure s'est formée. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  montrent la décoordination du ligand SCS et la formation de plusieurs dérivés du ligand libre désulfuré.

(2) Réactions à partir de complexes de l'uranium(III) :

(a) Dans un tube de RMN,  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  (10,1 mg, 0,011 mmol) est dissous dans 0,1 mL de THF puis une « zone tampon » est créée par addition lente de toluène (0,5 mL). L'addition de 1 equiv. de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (50  $\mu\text{L}$  d'une solution 0,22 M dans le toluène, 0,011 mmol) conduit rapidement (5 mn à 20 °C) à un assombrissement de la couleur bleu royal initiale et à un dépôt de  $\text{LiI}$ . Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le résidu poudreux est dissout dans 0,3 mL de  $\text{THF}-d_8$ . Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation majoritaire de  $[\text{U}(\text{SCS})\text{I}_2(\text{THF})_2]$  ou  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{I}_3(\text{THF})]$ , les signaux observés sont identiques à ceux obtenus lors de la réaction entre  $[\text{UI}_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$  et  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) dans un mélange THF-toluène. Aucun produit n'a pu être cristallisé.

(b) Dans un tube de RMN,  $\text{KCp}^*$  (1,9 mg, 0,011) est ajouté à une solution de  $[\text{UI}_3(\text{THF})_4]$  (10,0 mg, 0,011 mmol) dans 1 mL de THF. Après 20 mn d'agitation aux ultra-sons, la couleur de la solution a changé du bleu foncé au vert sombre et un dépôt de  $\text{KI}$  s'est formé. La solution est concentrée aux trois-quarts de son volume par évaporation, une « zone tampon » est créée par addition lente de toluène puis 1 equiv. de  $\text{Li}_2\text{SCS}$  (**3**) (50  $\mu\text{L}$  d'une solution 0,22 M dans le toluène, 0,011 mmol) est ajouté à l'aide d'une micro-seringue. Après 5 mn à 20 °C, la solution est devenue noire et les solvants sont évaporés sous vide. La poudre résiduelle est dissoute dans 0,4 mL de  $\text{THF}-d_8$ , et le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation majoritaire du complexe mono-carbénique de l'uranium(IV)  $[\text{U}(\text{SCS})\text{I}_2(\text{THF})_2]$  ou  $[\text{Li}(\text{THF})_2][\text{U}(\text{SCS})\text{I}_3(\text{THF})]$  ainsi que du produit de couplage  $\{\text{Cp}^*\}_2^{25}$  et d'autres composés non identifiés. Le complexe carbénique de l'uranium n'a pu être isolé.

- **Essais de synthèse de complexes carbéniques de l'uranium(V)**

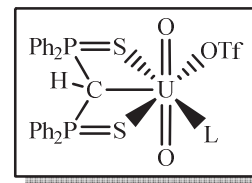
(1) A partir de  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_3]$ : dans un tube de RMN,  $\text{SCH}_2\text{S}$  (18,4 mg, 0,041 mmol) est additionné à une solution de  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_3]$  (23 mg, 0,041 mmol) dans le  $\text{THF-}d_8$ . Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation très majoritaire du complexe  $[\text{U}(\text{COT})(\text{SCS})(\text{THF})]$  (**21**) après 48 h à 20 °C et plusieurs signaux de faibles intensités non attribués. Le complexe carbénique de l'uranium(V) formé ne serait pas stable et se réduirait pour donner le complexe carbénique de l'uranium(IV) **21**.

(2) A partir de  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_2][\text{BPh}_4]$  : dans un tube de RMN,  $\text{SCH}_2\text{S}$  (11,2 mg, 0,025 mmol) est additionné à une solution de  $[\text{U}(\text{COT})(\text{NEt}_2)_2][\text{BPh}_4]$  (20 mg, 0,025 mmol) dans le  $\text{THF-}d_8$ . Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre après 4 h à 20 °C la formation majoritaire du complexe  $[\text{U}(\text{COT})(\text{SCS})(\text{THF})]$  (**21**) et de plusieurs signaux de faibles intensités non attribués.

## E. Chimie organométallique de l'uranium(VI) : Complexes alkyles et carbénique de l'ion uranyle $\text{UO}_2^{2+}$

### • Synthèses des complexes $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{L})]$ ( $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$ (**23**), THF (**24**))

(1) Dans un tube de RMN,  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (4,7 mg, 0,05 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20,1 mg, 0,04 mmol) dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL). Après 6 h à 20 °C, 1 équiv. de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (27,6 mg, 0,05 mmol) est introduit. La couleur de la solution vire du jaune au rouge



vif et le composé **23** cristallise après environ 2 h à 20 °C sous la forme de cristaux rouge vif de qualité suffisante pour une étude cristallographique. Après filtration, les cristaux de **23** sont lavés rapidement avec du toluène (3 mL) puis de l'éther diéthylique (1 mL) permettant l'élimination du sel  $\text{LiOTf}$  avant qu'il ne précipite ( $m = 30,5$  mg, 65%).

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,64 (m, 8H, *o*-Ph), 7,10 (m, 12H, *p*-,*m*-Ph), 2,90 (t,  $J = 5,4$  Hz, 1H, *PCHP*), présence des ligands SCHS et de la molécule  $\text{Et}_2\text{O}$  dans un rapport 1:1. RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  135,37 (dd,  $^1J = 87,0$  Hz,  $^3J = 1,7$  Hz, *ipso*-Ph), 132,40 (d,  $J = 13,2$  Hz, *o*-Ph), 129,78 (s, *p*-Ph), 128,90 (d,  $J = 13,4$  Hz, *m*-Ph), 126,16 (s,  $\text{CF}_3$ ), 21,24 (t,  $J = 93,9$  Hz, *PCHP*). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  :  $\delta$  38,76. IR (nujol) :  $929\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{asym}}(\text{U}=\text{O})$ ].

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{D}_8\text{O}_6\text{F}_3\text{P}_2\text{S}_3\text{U}$  ( $M = 936,71$  mg) ; calculée : C, 38,06; H, 3,94; S, 10,16; trouvée : C, 37,58; H, 3,24; S, 9,98%.

(2) Dans un tube de RMN,  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (4,2 mg, 0,04 mmol) est ajouté à  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20,1 mg, 0,04 mmol) partiellement solubilisé dans le toluène (1 mL). La formation de  $\text{LiSCHS}$  n'est pas totale dans ce solvant (cf synthèse de  $\text{LiSCHS}$  (**1**)).  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (22,7 mg, 0,04 mmol) est ensuite additionné à la solution, conduisant à une suspension jaune orangé après 40 mn dans le bac aux ultra-sons. Le toluène est ensuite évaporé sous vide. Le résidu est redissous dans le THF- $d_8$  et la solution devient rouge vif. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  indique la formation majoritaire des complexes  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) et  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) dans un rapport 1 : 1, et de produits minoritaires non identifiés.

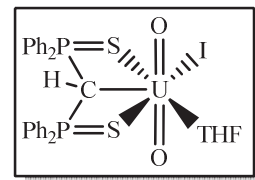
(3) Dans un tube de RMN,  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (4,2 mg, 0,04 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20,1 mg, 0,04 mmol) dans le THF (1 mL). Après 10 mn, le solvant est évaporé sous vide, puis le solide jaune pâle est dissous dans  $\text{Et}_2\text{O}$  (1 mL) et 1 equiv. de  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (22,7 mg, 0,04 mmol) est ensuite introduit. La couleur de la solution vire du jaune pâle au rouge vif et le composé **23** cristallise sous forme de microcristaux rouges. Les cristaux sont lavés rapidement au toluène puis à l'éther diéthylique permettant d'éliminer le sel  $\text{LiOTf}$  avant qu'il ne cristallise ( $m = 33,8$  mg, 72%).

(4) Dans un tube de RMN,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (4,3 mg, 0,03 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (15 mg, 0,03 mmol) dans le  $\text{THF}-d_8$  (0,3 mL). Après 5 mn à 20 °C,  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (17,0 mg, 0,03 mmol) est introduit. La couleur de la solution vire du jaune au rouge vif et le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation majoritaire des composés  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) et  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) dans le rapport 1 : 1.

(5) Dans un tube de RMN,  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (4,9 mg, 0,008 mmol) et  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) (10,0 mg, 0,008 mmol) sont pesés et dissous dans le THF (1 mL). Après 4 h à 20 °C, la solution rouge est évaporée sous vide, laissant une poudre rouge de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) avec un rendement quantitatif ( $m = 7.5$  mg).

#### • Synthèses du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCHS})\text{I}(\text{THF})]$ (**25**)

(1) Dans un ballon de 50 mL,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (29 mg, 0,2 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (100 mg, 0,2 mmol) dans le THF (15 mL). Après 5 mn,  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  (82,5 mg, 0,2 mmol) est introduit et après 2 h sans agitation, un précipité abondant de sel est observé. La solution est filtrée et le solvant évaporé sous vide, livrant une poudre rouge qui est extraite dans le toluène (25 mL). Le produit **25** extrait est ensuite lavé à l'éther diéthylique (2 x 25 mL) puis séché sous vide primaire ( $m = 139,2$  mg, 76%).



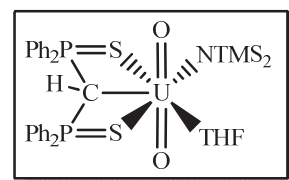
RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,56 (q, 8H, *o*-Ph), 7,06 (m, 12H, *p*-, *m*-Ph), 3,04 (t,  $J = 8,4$  Hz, 1H, *PCHP*).  
 RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  : 33,6.

(2) De même, la réaction de  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  (33 mg, 0,04 mmol) avec LiSCHS (préparé à partir de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20 mg, 0,04 mmol) dans le THF (1 mL) et  $\text{LiCH}_2\text{TMS}$  (4,2 mg, 0,04 mmol)) mène à une solution rouge. Après 2 h à 20 °C, le solvant est évaporé et le résidu est extrait par le toluène (2 mL). Après évaporation, la poudre rouge de **25** est lavée à l'éther diéthylique (2 mL) et séchée sous vide ( $m = 20,5$  mg, 56%).

(3) Dans un tube de RMN,  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) (10,0 mg, 0,008 mmol) et  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (4,9 mg, 0,008 mmol) ou  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  (7,3 mg, 0,008 mmol) sont dissous dans le THF- $d_8$  (0,3 mL). Après 6 h à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation quantitative du composé  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})\text{X}(\text{THF})]$  ( $\text{X} = \text{OTf}$  (**24**),  $\text{I}$  (**25**)).

### • Synthèse du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)(\text{THF})]$ (**26**)

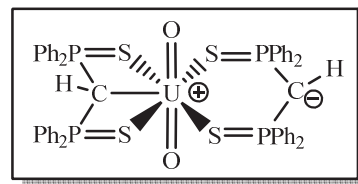
Un tube de RMN contenant  $\text{SCH}_2\text{S}$  (6,0 mg, 0,01 mmol) et  $[\text{UO}_2(\text{N}\{\text{TMS}\}_2)(\text{THF})_2]$  (10,1 mg, 0,01 mmol) dans le THF- $d_8$  (0,3 mL) est chauffé à 110 °C. La couleur de la solution vire au marron et les spectres de RMN  $^1\text{H}$  montrent que le produit final n'est pas  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2(\text{THF})_2]$  mais le complexe **26** obtenu avec le rendement maximal de 56 % au bout de 8 h de chauffage; la réaction n'est pas totale dans le THF et le produit ne peut être purifié car le produit de départ et le complexe **26** ont la même solubilité.



RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,61 (q, 8H, *o*-Ph), 7,09 (m, 12H, *p-m*-Ph), 2,87 (t,  $J = 7,8$  Hz, 1H, PCHP), 0,26 (s, 18H,  $\text{CH}_3$ ).

### • Synthèses du complexe $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$ (**27**)

(1) Dans un ballon de 100 mL, une solution de  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (29,0 mg, 0,22 mmol) dans le THF (10 mL) est ajoutée goutte à goutte, à 20 °C, à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (100 mg, 0,22 mmol) dans le THF (25 mL).  $[\text{UO}_2\text{I}_2(\text{THF})_3]$  (82,5 mg, 0,11 mmol), en solution dans le THF (10 mL), est ensuite additionné sous agitation. Après 1 h, la solution rouge est filtrée pour éliminer le KI. Le THF est évaporé sous vide, et le produit **27** est extrait dans le toluène (20 mL) puis lavé à l'éther diéthylique (30 mL) pour éliminer les traces résiduelles de  $\text{SCH}_2\text{S}$  et de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{THF})_2]$ . Le solvant est évaporé, et **27** est isolé pur sous la forme



d'une poudre marron rouge ( $m = 82$  mg, 64%). Des cristaux rouges de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2] \cdot \text{THF}$  (**27**·THF) ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution du produit dans le THF en 15 h à 20 °C.

RMN  $^1\text{H}$  :  $\delta$  7,77 (q, 16H, *o*-Ph), 7,20 (m, 16H, *m*-Ph), 7,11 (m, 8H, *p*-Ph), 2,60 (t,  $J = 5,9$  Hz, 2H, PCHP). RMN  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } :  $\delta$  136,59 (dd,  $^1J = 86,7$  Hz,  $^3J = 1,7$  Hz, *ipso*-Ph), 132,85 (d,  $J = 11,9$  Hz, *o*-Ph), 131,47 (s, *p*-Ph), 128,55 (d,  $J = 13,4$  Hz, *m*-Ph), 20,98 (t,  $J = 77,6$  Hz, PCHP). RMN  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } :  $\delta$  37,7. IR (nujol) :  $916\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu_{\text{as}}(\text{U}=\text{O})$ ].

Analyse élémentaire pour  $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_4\text{S}_4\text{U}$  ( $M = 1165,05$ ) ; calculée : C, 51,54; H, 3,63; S, 11,00 ; trouvée : C, 51,11; H, 3,79; S, 10,52%.

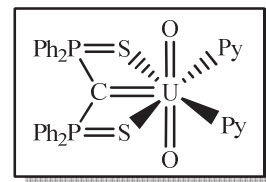
(2) Dans un tube de RMN,  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (4,2 mg, 0,04 mmol) est additionné à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20,0 mg, 0,04 mmol) dans le THF (1 mL). Après 10 mn à 20 °C, le THF est évaporé sous vide primaire et remplacé par de l'éther diéthylique (1 mL),  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (12,6 mg, 0,02 mmol) est ensuite ajouté. Après 6 h à 20 °C, la solution rouge est filtrée puis le produit **27** est lavé à l'éther diéthylique (3 x 1 mL) et séché sous vide primaire ( $m = 21,0$  mg, 85 %).

(3) Dans un tube de RMN,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (6,0 mg, 0,04 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (20,0 mg, 0,04 mmol) dans le THF- $d_8$  (0,3 mL). Après 5 mn à 20 °C,  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (12,6 mg, 0,02 mmol) est ajouté rapidement et la couleur de la solution vire instantanément au rouge. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation majoritaire de **27** (> 65%) et la présence de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (15%) ainsi que du carbène d'uranyle (15%).

(4) Dans un tube de RMN,  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (4,3 mg, 0,03 mmol) est ajouté à une solution de  $\text{SCH}_2\text{S}$  (15,1 mg, 0,03 mmol) dans le toluène (1 mL). Après 6 h d'agitation aux ultra-sons,  $[\text{UO}_2(\text{OTf})_2]$  (18,9 mg, 0,03 mmol) est ajouté à la suspension jaune, conduisant instantanément à une solution jaune clair avec un précipité blanc. Après évaporation du solvant et condensation sous vide de THF (0,5 mL), la solution devient immédiatement rouge vif. Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation majoritaire de **27** (> 65%) ainsi que **KSCHS** (**2**) et  $\text{SCH}_2\text{S}$ .



• **Synthèses du complexe carbénique [UO<sub>2</sub>(SCS)(py)<sub>2</sub>] (**28**)**



(1) Dans un ballon de 100 mL, une solution de SCH<sub>2</sub>S (99 mg, 0,22 mmol) et [UO<sub>2</sub>(N{TMS}<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] (163 mg, 0,22 mmol) dans la pyridine (30 mL) est chauffée à 60 °C pendant 6 h. La solution marron-foncé est évaporée sous vide pour éliminer l'amine libérée et la poudre marron résiduelle est dissoute dans la pyridine (5 mL). La diffusion lente de pentane (20 mL) dans cette solution provoque la formation de cristaux marron foncé de **28**·py et des cristaux orange du complexe **28** non solvaté après une nuit à 20 °C. Ces cristaux sont récupérés (mais non séparés) par filtration et lavés avec 20 mL d'éther diéthylique puis séchés sous vide (m = 96 mg, 50%).

RMN <sup>1</sup>H (pyridine-*d*<sub>5</sub>): δ 8,14 (q, 8 H, *o*-Ph), 7,27 (m, 12 H, *p-m*-Ph). RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (pyridine-*d*<sub>5</sub>, 23°C) : δ 142,06 (dd, <sup>1</sup>J = 94,7 Hz, <sup>3</sup>J = 2,9 Hz, *ipso*-Ph), 131,67 (d, J = 5,5 Hz, *o*-Ph), 129,15 (s, *p*-Ph), 127,36 (t, J = 6,1 Hz, *m*-Ph), RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (pyridine-*d*<sub>5</sub>) : δ 41,79. IR (nujol) : 920 cm<sup>-1</sup> [sh, ν<sub>as</sub> (U=O)].

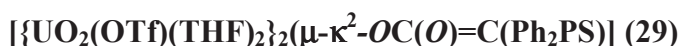
Analyse élémentaire pour C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>U (*M* = 874,73 mg) ; calculée : C, 48,06; H, 3,46; S, 7,33; trouvée : C, 47,97; H, 3,63; S, 7,20.

(2) Dans un ballon de 100 mL, 20 mL de pyridine sont condensés sous vide à -78°C sur un mélange de SCH<sub>2</sub>S (200 mg, 0,44 mmol), [UO<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>] (253,4 mg, 0,44 mmol) et 4 équiv. de LiNEt<sub>2</sub> (141 mg, 1,78 mmol). La couleur de la solution vire au noir puis au rouge violet après 12 h à 20 °C. Après évaporation du solvant, le produit est séparé de l'excès de LiNEt<sub>2</sub> par extraction dans le toluène (30 mL) et **28** est isolé pur sous la forme d'une poudre marron orangé après évaporation du toluène et séchage sous vide pendant 6 h. (m = 66,5 mg, 95%).

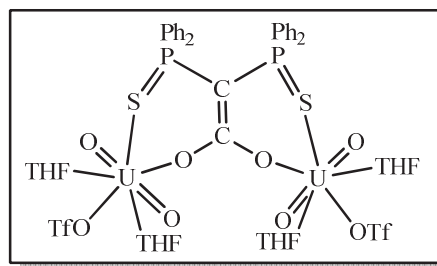
(3) Dans un tube de RMN, [UO<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>(py)<sub>3</sub>] (28,2 mg, 0,035 mmol) est additionné à une solution de Li<sub>2</sub>SCS (15,8 mg, 0,035 mmol) dans le toluène (1,4 mL). Après 2 h à 20 °C, la solution marron orangé est filtrée puis évaporée sous vide pour donner une poudre marron orangé du complexe **28** pur (m = 30 mg, 98%).

(4) Dans un tube de RMN, [UO<sub>2</sub>(SCHS)<sub>2</sub>] (**27**) (10,1 mg, 0,008 mmol) est dissous dans la pyridine-*d*<sub>5</sub> (0,5 mL) à 20 °C. Après 4 h sous agitation, le spectre de RMN indique la formation de **28** et de SCH<sub>2</sub>S en proportions 1 : 1.

- **Réaction de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) et  $\text{CO}_2$  :**



Dans un tube de RMN, une solution gelée sous vide de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})(\text{OTf})(\text{THF})]$  (**24**) (15 mg, 0,016 mmol) dans le  $\text{THF}-d_8$  (0,3 mL) est mise sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  à la température ambiante. Après 5 h, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation de  $\text{SCH}_2\text{S}$  ainsi que celle du complexe bimétallique **29**. Ces deux produits



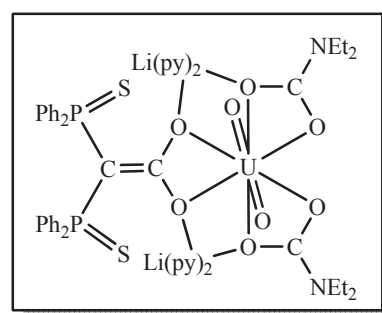
possèdent la même solubilité. Des cristaux jaune pâle du complexe **29** obtenus par diffusion lente de pentane dans la solution concentré dans le THF ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Le complexe **29** n'a pas été séparé des cristaux incolores de  $\text{SCH}_2\text{S}$ .

- **Réaction de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) et  $\text{CO}_2$**

Dans un tube de RMN, une solution gelée sous vide de  $[\text{UO}_2(\text{SCHS})_2]$  (**27**) (20 mg, 0,016 mmol) dans le  $\text{THF}-d_8$  (0,3 mL) est mise sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$ . Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la disparition totale du produit de départ, l'apparition de plusieurs signaux dans la zone 6-8 ppm ainsi que ceux de  $\text{SCH}_2\text{S}$ . Aucune des espèces formées n'a été isolée ou caractérisée.

- **Réaction de  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) et  $\text{CO}_2$**

Dans un tube de RMN,  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) (20 mg, 0,022 mmol) contenant des traces de  $\text{LiNEt}_2$  est dissous dans 0,3 mL de pyridine- $d_5$ . Une atmosphère de  $\text{CO}_2$  est introduite après avoir gelé la solution sous vide. Des cristaux orange du complexe  $[\text{Li}(\text{py})_2]_2[\text{UO}_2(\kappa^2-\text{OC}(\text{O})\text{NEt}_2)_2(\kappa^2-\text{OC}(\text{O})=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2)]$  sont obtenus en infime quantité par diffusion lente (15 h à 20 °C) de pentane dans une solution du produit dans la pyridine.



- **Réaction de  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) et la benzophénone**

Dans un tube de RMN,  $[\text{UO}_2(\text{SCS})(\text{py})_2]$  (**28**) (20 mg, 0,022 mmol) et 1 equiv. de benzophénone ( $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ) (4,0 mg, 0,022 mmol) sont dissous dans le toluène- $d_8$  (0,3 mL). Après 30 mn à 20 °C, le spectre de RMN  $^1\text{H}$  montre la formation quantitative du produit de couplage  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{PS})_2$ .<sup>26</sup>

- 
- <sup>1</sup> Société Andrews Glass Co Division of Fischer, Porter 3740 NW Boulevard Vineland, NJ 08360 USA; e-mail : [info@andrews-glass.com](mailto:info@andrews-glass.com)
- <sup>2</sup> GPE Scientific Limited, Greaves Way Industrial Estate, Stanbridge Road, Leighton Buzzard, Bedfordshire, LU7 4UB, United Kingdom; e-mail : [rob.williams@gpelimited.co.uk](mailto:rob.williams@gpelimited.co.uk), website : [www.gpelimited.co.uk](http://www.gpelimited.co.uk)
- <sup>3</sup> Hooft, R. W. W. COLLECT. Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1998.
- <sup>4</sup> Otwinowski, Z.; Minor, W. *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307.
- <sup>5</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Cryst., Section A*, **2008**, 64, 112.
- <sup>6</sup> Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
- <sup>7</sup> Fieser, L. F.; Fieser, M. *John Wiley and sons, inc.*, New York, **1967**, 1030.
- <sup>8</sup> Waston, P. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3271.
- <sup>9</sup> Fischer, E. O. *Angew. Chem.* **1957**, 69, 207.
- <sup>10</sup> Simons L. H.; Lagowski, J. J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1771.
- <sup>11</sup> Gilman, H.; Pacevitz, H. A.; Baine, O. *J. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1514.
- <sup>12</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics*, **2006**, 25, 4965.
- <sup>13</sup> Hermann, J. A.; Suttle, J. F. *Inorg. Synth.* **1957**, 5, 143.
- <sup>14</sup> Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1969.
- <sup>15</sup> Berthet, J. C.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Chem. Commun.* **2004**, 870.
- <sup>16</sup> Wilkerson, M. P.; Burns, C. J.; Paine, R. T.; Scott, B. L. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4156.
- <sup>17</sup> Berthet, J. C.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 1142.
- <sup>18</sup> Monreal, M. J.; Thomson, R. K.; Cantat, T.; Travia, N. E.; Scott, B. L.; Kiplinger, J. L. *Organometallics*, **2011**, 30, 2031.
- <sup>19</sup> (a) Andersen, R. A. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 209.  
(b) Barnhart, D. M.; Burns, C. J.; Sauer, N. N.; Watkin, J. G. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4079.
- <sup>20</sup> Berthet, J. C.; Lance, M.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2005.
- <sup>21</sup> Arduini, A. L.; Edelstein, N. M.; Jamerson, J. D.; Reynolds, J. G.; Schmid, K.; Takats, J. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2470.
- <sup>22</sup> (a) Berthet, J. C.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1566.  
(b) Berthet, J. C.; Boisson, C.; Lance, M.; Vigner, J.; Nierlich, M.; Ephritikhine, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3019.
- <sup>23</sup> Cantat, T.; Arliguie, T.; Noël, A.; Thuéry, P.; Ephritikhine, M.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 963.
- <sup>24</sup> Cantat, T.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Organometallics*, **2006**, 25, 6030.
- <sup>25</sup> Jutzi, P.; Kohl, F. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 164, 153.
- <sup>26</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5178.

## Annexe : données cristallographiques

	<b>LiSCHS(py)<sub>2</sub></b> <b>(1)</b>	<b>KSCHS</b> <b>(2)</b>	<b>K<sub>2</sub>[C(PhPS)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]</b> <b>(5)</b>	<b>Tl<sub>2</sub>SCS</b> <b>(6)</b>
Formule chimique	C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> LiN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> KP <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>81</sub> H <sub>90</sub> K <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>20</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub>
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	612,62	486,58	1772,31	855,21
Système cristallin	monoclinique	monoclinique	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pn</i>
<i>a</i> (Å)	20,1121(13)	13,5266(6)	12,2343(11)	8,6258(4)
<i>b</i> (Å)	10,1001(4)	8,2843(2)	16,6629(12)	14,9685(9)
<i>c</i> (Å)	18,9670(12)	22,0030(9)	22,305(2)	19,1715(9)
$\alpha$ (°)	90	90	90,089(6)	90
$\beta$ (°)	121,389(3)	105,143(2)	88,004(5)	96,098(3)
$\gamma$ (°)	90	90	70,760(5)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3289,0(3)	2380,01(16)	4290,1(6)	2461,3(2)
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,237	1,358	1,372	2,308
$\mu$ (Mo Ka) (mm <sup>-1</sup> )	0,285	0,544	0,612	13,389
<i>F</i> (000)	1280	1008	1848	1576
Réflexions mesurées	47689	86345	168774	75691
Réflexions indépendantes	4186	6151	16223	9084
Réflexions avec $[I > 2\sigma(I)]$	2891	5099	11265	8165
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,046	0,042	0,054	0,039
Paramètres affinés	191	271	946	560
<i>R</i> 1	0,037	0,031	0,074	0,044
w <i>R</i> 2	0,096	0,083	0,203	0,106
<i>S</i>	1,036	1,063	1,077	1,042
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0,31	-0,33	-0,57	-1,32
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,21	0,3	1,26	2,93

	<b>[U(SCS)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]·1,5py·0,5THF (9·1,5py·0,5THF)</b>	<b>[U(SCS)(CS{Ph<sub>2</sub>PS}<sub>2</sub>)(py)] (10)</b>
Formule chimique	C <sub>69,5</sub> H <sub>61,5</sub> N <sub>3,5</sub> O <sub>0,5</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> U	C <sub>55</sub> H <sub>45</sub> NP <sub>4</sub> S <sub>5</sub> U
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1443,87	1242,13
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	13,8488(4)	38,644(3)
<i>b</i> (Å)	28,6755(15)	13,7549(8)
<i>c</i> (Å)	17,9735(10)	20,2815(9)
α (°)	90	90
β (°)	96,481(3)	113,383(3)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7092,1(6)	9895,1(11)
<i>Z</i>	4	8
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,352	1,668
μ(Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	2,538	3,661
<i>F</i> (000)	2892	4912
Réflexions mesurées	157915	150132
Réflexions indépendantes	13350	9364
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	9598	6721
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,075	0,065
Paramètres affinés	847	583
<i>R</i> 1	0,061	0,049
w <i>R</i> 2	0,162	0,121
<i>S</i>	1,047	1,031
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-1,49	-1,7
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1,61	1,74

	<b>[Li(THF)<sub>2</sub>][U(SCS)Cl<sub>3</sub>(THF)]</b> <b>(12)</b>	<b>[Li(THF)(Et<sub>2</sub>O)U(SCS)(μ-Cl)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b> <b>(13)</b>
Formule chimique	C <sub>37</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>3</sub> LiO <sub>3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U	C <sub>66</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>6</sub> Li <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> U <sub>2</sub>
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1014,1	1888,03
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	36,441(3)	11,5147(7)
<i>b</i> (Å)	19,0149(8)	28,371(2)
<i>c</i> (Å)	11,6868(9)	11,5957(11)
α (°)	90	90
β (°)	92,213(4)	98,252(5)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	8092,0(10)	3748,9(5)
<i>Z</i>	8	2
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,665	1,673
μ(Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	4,426	4,768
<i>F</i> (000)	3984	1840
Réflexions mesurées	139865	104969
Réflexions indépendantes	15247	7097
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	9492	4800
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,083	0,063
Paramètres affinés	883	399
<i>R</i> 1	0,084	0,052
w <i>R</i> 2	0,23	0,086
<i>S</i>	1,057	1,033
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-2,3	-1,25
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	4,31	1,02

	[U(SCS)(SCHS)NEt <sub>2</sub> ] $\cdot$ toluene	[Li(THF) <sub>2</sub> U(SCS)(NEt <sub>2</sub> )( $\mu$ -O)] <sub>2</sub>
	(15 $\cdot$ toluene)	(17)
Formule chimique	C <sub>61</sub> H <sub>59</sub> NP <sub>4</sub> S <sub>4</sub> U	C <sub>74</sub> H <sub>92</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> U <sub>2</sub>
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1296,24	1847,56
Système cristallin	triclinique	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	11,6055(5)	11,8930(13)
<i>b</i> (Å)	12,4377(9)	13,3571(10)
<i>c</i> (Å)	22,3380(15)	13,8449(12)
$\alpha$ (°)	102,783(3)	72,795(5)
$\beta$ (°)	91,916(3)	87,145(4)
$\gamma$ (°)	114,428(4)	63,896(5)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2834,5(3)	1878,3(3)
<i>Z</i>	2	1
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,519	1,633
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	3,163	4,553
<i>F</i> (000)	1296	912
Réflexions mesurées	106296	82532
Réflexions indépendantes	10730	7122
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	8619	5803
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,059	0,074
Paramètres affinés	619	436
<i>R</i> 1	0,042	0,033
w <i>R</i> 2	0,105	0,065
<i>S</i>	1,049	0,971
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-1,02	-1,14
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,3	0,9



	<b>[Tl{U(Cp)(SCS)}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub>]·2toluène</b>	<b>[U(Cp)<sub>2</sub>(SCS)]·toluène</b>
	<b>(18·2toluène)</b>	<b>(19·toluène)</b>
Formule chimique	C <sub>74</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> TlU <sub>2</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1994,17	906,81
Système cristallin	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	12,8993(6)	13,0722(6)
<i>b</i> (Å)	16,7058(10)	16,8709(9)
<i>c</i> (Å)	18,2890(13)	16,7480(8)
α (°)	84,286(4)	90
β (°)	82,550(4)	90,816(3)
γ (°)	70,172(3)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3669,7(4)	3693,2(3)
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,805	1,631
μ(Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	6,943	4,624
<i>F</i> (000)	1900	1776
Réflexions mesurées	161388	108095
Réflexions indépendantes	13926	6980
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	10245	4921
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,052	0,043
Paramètres affinés	795	425
<i>R</i> 1	0,037	0,032
w <i>R</i> 2	0,081	0,074
<i>S</i>	0,947	1,031
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-1,3	-1,21
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	2,92	0,91

	[U(Cp <sup>*</sup> ) <sub>2</sub> (SCS)]	[U(COT)(SCS)(THF)]·0.5pentane
	(20)	(21·0,5pentane)
Formule chimique	C <sub>45</sub> H <sub>50</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U	C <sub>39.5</sub> H <sub>42</sub> OP <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	954,94	896,82
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	17,6971(12)	12,2184(10)
<i>b</i> (Å)	12,2271(9)	15,2045(8)
<i>c</i> (Å)	19,7485(9)	21,5057(19)
α (°)	90	90
β (°)	109,576(4)	102,369(5)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	4026,3(5)	3902,5(5)
<i>Z</i>	4	4
<i>T</i> (K)	100(2)	150(2)
ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,575	1,526
μ(Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	4,245	4,376
<i>F</i> (000)	1896	1764
Réflexions mesurées	72714	112249
Réflexions indépendantes	7638	7391
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	5905	4956
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,052	0,068
Paramètres affinés	461	435
<i>R</i> 1	0,033	0,05
w <i>R</i> 2	0,066	0,13
<i>S</i>	0,975	1,032
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-1,09	-1,34
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,72	1,77

	<b>[UO<sub>2</sub>(SCHS)(OTf)(Et<sub>2</sub>O)] (23)</b>	<b>[UO<sub>2</sub>(SCHS)<sub>2</sub>]·THF (27·THF)</b>
Formule chimique	C <sub>30</sub> H <sub>31</sub> F <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> U	C <sub>54</sub> H <sub>50</sub> O <sub>3</sub> P <sub>4</sub> S <sub>4</sub> U
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	940,7	1237,09
Système cristallin	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	11,1599(13)	10,9228(4)
<i>b</i> (Å)	11,8226(16)	25,5141(5)
<i>c</i> (Å)	13,738(2)	18,4246(7)
$\alpha$ (°)	94,584(6)	90
$\beta$ (°)	99,776(7)	99,343(2)
$\gamma$ (°)	107,912(7)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1682,7(4)	5066,6(3)
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,857	1,622
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	5,162	3,538
<i>F</i> (000)	912	2456
Réflexions mesurées	66181	150633
Réflexions indépendantes	6393	9619
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	4741	7930
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,064	0,032
Paramètres affinés	408	595
<i>R</i> 1	0,068	0,028
w <i>R</i> 2	0,176	0,056
<i>S</i>	1,021	1,027
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-2,19	-0,59
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	6,15	0,64

	<b>[UO<sub>2</sub>(SCS)(py)<sub>2</sub>] (28)</b>	<b>[UO<sub>2</sub>(SCS)(py)<sub>2</sub>]·0,5py (28·0,5py)</b>
Formule chimique	C <sub>35</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U	C <sub>37,5</sub> H <sub>32,5</sub> N <sub>2,5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> U
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	874,7	914,25
Système cristallin	triclinique	triclinique
Groupe d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10,9372(7)	11,0767(5)
<i>b</i> (Å)	11,7627(10)	11,4194(5)
<i>c</i> (Å)	13,7945(11)	16,1005(5)
$\alpha$ (°)	81,539(4)	98,465(2)
$\beta$ (°)	88,540(5)	104,272(3)
$\gamma$ (°)	71,934(5)	111,859(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1668,4(2)	1765,94(13)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> (K)	150(2)	150(2)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1,741	1,719
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	5,12	4,842
<i>F</i> (000)	848	890
Réflexions mesurées	76293	72926
Réflexions indépendantes	6330	6715
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	5522	6204
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,084	0,048
Paramètres affinés	397	424
<i>R</i> 1	0,045	0,023
w <i>R</i> 2	0,11	0,055
<i>S</i>	1,064	1,057
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-1,77	-1,31
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,84	0,52

	<b>[{UO<sub>2</sub>(OTf)(THF)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup>-OC(O)=C(Ph<sub>2</sub>PS)] (29)</b>
Formule chimique	C <sub>44</sub> H <sub>52</sub> F <sub>6</sub> O <sub>16</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub> U <sub>2</sub>
<i>M</i> (g mol <sup>-1</sup> )	1617,1
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>
<i>a</i> (Å)	27,426(2)
<i>b</i> (Å)	14,0445(11)
<i>c</i> (Å)	14,3430(9)
α (°)	90
β (°)	106,721(4)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5291,1(7)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> (K)	150(2)
ρ <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2,03
μ(Mo Kα) (mm <sup>-1</sup> )	6,419
<i>F</i> (000)	3104
Réflexions mesurées	65938
Réflexions indépendantes	5016
Réflexions avec [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	3603
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,038
Paramètres affinés	373
<i>R</i> 1	0,042
w <i>R</i> 2	0,1
<i>S</i>	1,006
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0,72
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	1,19